

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΑΕΙΦΟΡΟΣ ΑΓΡΟΤΙΚΗ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΗΚΕΥΣΗ



Βελτίωση υδάτων επιβαρυνμένων με εξασθενές
χρώμιο (Cr) και Μαγγάνιο (Mn) με την χρήση
βλαστών θυμαριού και δενδρολίβανου

Λεωνίδας Παπούλιας

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Βόλος 2018

«Βελτίωση υδάτων επιβαρημένων με εξασθενές χρώμιο (Cr) και Μαγγάνιο(Mn)
με την χρήση βλαστών θυμαριού και δενδρολίβανου»

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια (Επιβλέπων). Γνωστικό Αντικείμενο: Εδαφολογία,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Νικόλαος Δαναλάτος, Καθηγητής, Γνωστικό Αντικείμενο: Γεωργία Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Βασίλειος Αντωνιάδης,Επίκουρος Καθηγητής Αντικείμενο: Εδαφολογία,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Copyright ΛΕΩΝΙΔΑΣ ΠΑΠΟΥΛΙΑΣ, 2018.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος, All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας διατριβής εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Η εγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης από το Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δε δηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Για την εκπόνηση της συγκεκριμένης διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Εδαφολογίας κα Ανθούλα Δημήρκου η οποία με την πολύτιμη καθοδήγηση της κατέστησε αυτό το εγχείρημα δυνατό. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Διδάκτορα κα. Ευαγγελία Γκόλια και Επίκουρο Καθηγητή κ. Βασίλειο Αντωνιάδη οι οποίοι υποστήριξαν τις εργαστηριακές ανάγκες του πειράματος της διατριβής με τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Επίσης τον κ. Καθηγητή Νικόλαο Δαναλάτο για τις επισημάνσεις του κειμένου της διατριβής. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στον πτυχιακό φοιτητή Δημήτριο Κυρίτση, ο οποίος υπήρξε συνοδοιπόρος για την περάτωση του πειράματος. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου οι οποίοι με υποστήριξαν από την αρχή μέχρι το τέλος σε αυτό το εγχείρημα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η εύρεση μεθόδων φιλικών προς το περιβάλλον αποκατάστασης υδάτων επιβαρυνμένων με Μαγγάνιο(Mn) και εξασθενές χρώμιο (Cr VI). Για τον σκοπό αυτό ως φυσικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν το ακατέργαστο δενδρολίβανο και θυμάρι και το ενεργοποιημένο δενδρολίβανο και θυμάρι με 3N HCL και 4N H₂SO₄. Σε κάθε υλικό μελετήθηκε η συμπεριφορά της προσρόφησης Μαγγανίου (Mn) και εξασθενούς χρώμιου (Cr VI) από υδατικά διαλύματα επτά διαφορετικών συγκεντρώσεων Mn (0, 4, 10, 20, 60, 80, 100 ppm Mn) και Cr(VI) (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ppm Cr(VI)). Ο προσδιορισμός της προσρόφησης των συγκεντρώσεων Μαγγανίου (Mn) και εξασθενές Χρώμιου (Cr(VI)) από τα προσροφητικά υλικά πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της απορρόφησης με φλόγα. Επίσης για να βρεθεί ο μηχανισμός προσρόφησης, μελετήθηκε η συμπεριφορά της προσρόφησης του μαγγανίου από τα παραπάνω υλικά, από υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 60 ppm μαγγανίου μετά από 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 λεπτά ανακίνησης . Από την μελέτη της προσρόφησης του Mn από την επιφάνεια του ακατέργαστου και ενεργοποιημένου θυμαριού και ακατέργαστου και ενεργοποιημένου δενδρολιβάνου προκύπτει ότι η προσρόφηση του Mn είναι πολυστρωματική αποτελούμενη από μονομοριακές στοιβάδες. Η μέγιστη προσρόφηση του Mn από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού (3N HCL, 4N H₂SO₄) , δενδρολίβανου (3N HCL, 4N H₂SO₄) και ακατέργαστου θυμαριού είναι ίδια και ίση με 5000 mgMn/kg υλικού, ενώ από την επιφάνεια του ακατέργαστου

δενδρολίβανου διαφέρει και είναι 11111 mgMn/kg υλικού . Η καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της μελέτης της κινητικής προσρόφησης μαγγανίου από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου είναι στο Ψευδο-Δευτερης τάξης κινητικό μοντέλο και αυτό αποδεικνύει ότι ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης είναι η χημική δέσμευση .Από την μελέτη της προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι πολυστρωματική αποτελούμενη από μονομοριακές στοιβάδες. Η μέγιστη προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού (3N HCL, 4N H₂SO₄) και δενδρολίβανου (3N HCL) είναι ίδια και ίση με 10000 mgCr/kg υλικού, ενώ από την επιφάνεια του δενδρολίβανου (4N H₂SO₄) είναι η μισή (5000 mg/kg υλικού) Από την μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του μη ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι το εξασθενές χρώμιο δεν προσροφάτε καθόλου. Επομένως για την απορρύπανση των υδάτων από το Mn προτείνεται η χρήση του ακατέργαστου δενδρολίβανου λόγω της υψηλότερας προσροφητικής ικανότητας και του χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με τα άλλα υλικά που μελετήθηκαν , ενώ για την απορρύπανση των υδάτων από το εξασθενές χρώμιο προτείνεται η χρήση του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου με 3N HCL λόγω χαμηλότερου κόστους από αυτού του 4N H₂SO₄.

Από τα αποτελέσματα του πειράματος και γνωρίζοντας στο μέλλον το μέγεθος της ρύπανσης εδαφών ή υδάτων από μαγγάνιο και εξασθενές χρώμιο μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα και το καταλληλότερο από τα ανωτέρω βελτιωτικά για την συγκεκριμένη αποκατάσταση.

Λέξεις κλειδιά: Δενδρολίβανο, θυμάρι, προσρόφηση Mn, Cr, κινητική προσρόφησης.

SUMMARY

The purpose of the present thesis was to find methods of environmentally friendly restoration of water impregnated with Manganese (Mn) and hexavalent chromium (Cr VI). For this purpose, raw rosemary and thyme and activated rosemary and thyme with 3N HCL and 4N H₂SO₄ were used as natural materials. In each material, the behavior of Manganese (Mn) and hexavalent chromium (Cr VI) adsorption of aqueous solutions of seven different concentrations of Mn (0, 4, 10, 20, 60, 80, 100 ppm Mn) and Cr (IV) (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ppm Cr (VI)). Determination of the adsorption material adsorption of Mn and hexavalent chromium (Cr (VI)) was performed by the flame absorption technique. Also, in order to find the adsorption mechanism, the manganese adsorption behavior of the above materials was studied, from aqueous solutions of 60 ppm manganese after 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 minutes of shaking and adsorption hexavalent chromium after 10, 30, 50, 75, 120, 180 minutes of shaking. From the adaptation of our manganese experimental data to the

Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms occurs that the adsorption of Mn is multilayered consisting of monomolecular layers. The maximum adsorption of Mn by the surface of activated thyme (3N HCL, 4N H₂SO₄), rosemary (3N HCL, 4N H₂SO₄) and of raw rosemary is the same and equivalent to 5000 mg Mn/kg material, while from the surface of raw rosemary differs and it is 11111 mg Mn/kg material. The best fit of the experimental data of the kinetic study of manganese adsorption by the activated and non-activated surface of thyme and rosemary is to the pseudo second-order kinetic model and this demonstrates that the main blocking mechanism is chemical bonding. From the adaptation of our hexavalent chromium experimental data to the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms occurs that the adsorption of hexavalent chromium is multilayered consisting of monomolecular layers. The maximum adsorption of hexavalent chromium by the surface of activated thyme (3N HCL, 4N H₂SO₄) and of rosemary (3N HCL) is the same and equivalent to 10000 mg Cr/kg material, while from the surface of rosemary (4N H₂SO₄) is the half amount (5000 mg/kg material). From the study of adsorption of hexavalent chromium by the surface of non-activated thyme and rosemary occurs that the hexavalent chromium is not adsorbed at all. As a result from the above, for the remediation of water by Mn is proposed the use of raw rosemary because of its higher adsorption ability and lower cost in comparison to the other studied materials, while for the remediation of water by hexavalent chromium is proposed the use of activated thyme and rosemary with 3N HCL because of its lower cost in comparison to 4N H₂SO₄.

From the results of the experiment and knowing in future the magnitude of the soil or water pollution from manganese and hexavalent chromium, the amount available to replace them, the quantity and most suitable of the above water improvers for the particular remediation can be determined.

«Εγώ, ο Παπούλιας Λεωνίδας, είμαι ο συγγραφέας αυτής της Μ.Δ.Ε. Αυτή η Μ.Δ.Ε. αντικατοπτρίζει την έρευνα που έγινε από εμένα και δεν έχει υποβληθεί (εξ ολοκλήρου ή μέρος της) σαν μεταπτυχιακή διατριβή ή Μ.Δ.Ε. ή ως μέρος Διδακτορικής Διατριβής σε αυτό ή άλλο Προπτυχιακό ή Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Ιδρυμάτων Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης του εσωτερικού ή εξωτερικού. Όποια συνεργασία καθώς και το μέγεθος αυτής δηλώνονται επακριβώς στο αντίστοιχο πεδίο αυτής της διατριβής. Επίσης έχω διαβάσει όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που παρατίθενται στο τέλος».

Υπογραφή

Λεωνίδας Β. Παπούλιας

«Ως επιβλέπων της έρευνας που περιγράφεται σε αυτή τη διατριβή, δηλώνω ότι όλοι οι όροι του Εσωτερικού Κανονισμού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος έχουν τηρηθεί από τον κ. Λεωνίδα Παπούλια».

Υπογραφή

Ανθή Δημήρκου

Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Περιεχόμενα	
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
SUMMARY.....	5
1. Εισαγωγή.....	11
1.1 Η εφίζηση ή προσρόφηση.....	12
1.2 Το εξασθενές χρώμιο.....	14
1.2.1 Γενικά.....	14
1.2.2 Προέλευση του χρωμίου.....	16
1.2.3 Χρήσεις εξασθενές χρωμίου.....	16
1.2.4 Έκθεση στο περιβάλλον εξασθενές χρωμίου.....	17
1.2.5 Τοξικότητα Χρωμίου.....	19
1.3 Το μαγγάνιο.....	20
1.3.1 Γενικά.....	20
1.3.2 Χρήση μαγγανίου.....	21
1.3.3 Η νευροτοξικότητα του μαγγανίου.....	21
1.3.4 Κλινικά σημεία και συμπτώματα	22
1.3.5 Οξειδοαναγωγικά ζεύγη του μαγγανίου.....	23
1.4 Υλικά προσρόφησης.....	24
1.4.1 Το θυμάρι ή θύμιο.....	24
1.4.2 Περιγραφή θυμαριού.....	25
1.4.3 Απαιτήσεις σε κλίμα, έδαφος, θρεπτικά στοιχεία και νερό	25
1.4.4 Τρόπος πολλαπλασιασμού και εποχή εγκατάστασης της καλλιέργειας.....	25
1.4.5 Καλλιεργητικές φροντίδες.....	27
1.4.6 Συλλογή-Απόδοση.....	27
1.4.7 Χρήση θυμαριού.....	27
1.4.8 Το δενδρολίβανο.....	28
1.4.9 Περιγραφή του δενδρολίβανου.....	29
1.4.10 Καλλιέργεια του δενδρολίβανου.....	30
1.4.10.1 Κλιματικές απαιτήσεις.....	30
1.4.10.2 Εδαφικές απαιτήσεις.....	30
1.4.10.3 Προετοιμασία αγρού.....	31

1.4.10.4 Φύτευση.....	32
1.4.10.5 Άρδευση.....	32
1.4.10.6 Λίπανση.....	33
1.4.10.7 Συγκομιδή.....	34
1.4.10.8 Αποδόσεις.....	35
1.4.11 Θεραπευτικές και άλλες χρήσεις.....	35
1.5 Μοντέλα Προσρόφησης.....	37
1.5.1 Ισόθερμες Προσρόφησης.....	37
1.5.2 Κινητική προσρόφησης.....	37
1.5.3. Μοντέλα κινητικής.....	39
1.5.3.1. Εξίσωση ψευδό – πρώτης τάξης (Pseudo – first order)	39
1.5.3.2. Εξίσωση ψευδό – δεύτερης τάξης (Pseudo – second order).....	39
1.5.3.3. Εξίσωση Elovich.....	40
1.5.3.4. Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion).....	40
1.5.3.5. Τυπική απόκλιση.....	41
1.5.4. Ισόθερμες προσρόφησης.....	41
1.5.4.1. Ισόθερμη Langmuir.....	42
1.5.4.2. Ισόθερμη Freundlich.....	44
1.5.4.3. Ισόθερμη Temkin.....	46
1.5.4.4. Ισόθερμη Dubinin – Radushkevich – Polanyi (D – R).....	46
2 Υλικά και Μέθοδοι.....	47
2.1 Ενεργοποίηση επιφανειών θυμαριού και δενδρολίβανου.....	47
2.2 Πείραμα προσρόφησης μαγγανίου από δενδρολίβανο και θυμάρι.....	48
2.3 Πείραμα κινητικής προσρόφησης μαγγανίου από ενεργοποιημένο με 3N HCL και 4N H ₂ SO ₄ δενδρολίβανο και θυμάρι και ακατέργαστο δενδρολίβανο και θυμάρι.....	49
2.4 Πείραμα προσρόφησης χρωμίου από δενδρολίβανο και θυμάρι.....	49
2.5 Πείραμα κινητικής προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από ενεργοποιημένο με 3N HCL και 4N H ₂ SO ₄ δενδρολίβανο και θυμάρι και ακατέργαστο δενδρολίβανο και θυμάρι.....	50
3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	51
3.1 Θερμοδυναμική Χρωμίου από θυμάρι και δενδρολίβανο.....	51
3.2 Θερμοδυναμική Μαγγανίου από θυμάρι και δενδρολίβανο.....	59
3.3 Κινητική Μαγγανίου από θυμάρι και δενδρολίβανο.....	70
Βιβλιογραφία.....	89

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στα ύδατα δημιουργεί ολοένα και ένα μεγαλύτερα προβλήματα ρύπανσης, ιδιαίτερα στα αστικά κέντρα, όπου η εναπόθεσή τους είναι ιδιαίτερα αυξημένη (De Kimple & Morel, 2000; Manta et al., 2002; Madrid et al., 2002). Αυτό οφείλεται στο ότι τα βαρέα μέταλλα δεν βιοαποδομούνται, αλλά μόνο μετασχηματίζονται κατά τη διάρκεια του κύκλου τους στο περιβάλλον. Ειδικότερα, όσον αφορά στο νερό η παραμονή των βαρέων μετάλλων σε αυτό είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με άλλα μέρη της βιόσφαιρας με αποτέλεσμα η ρύπανση των υδάτων να μπορεί να θεωρηθεί μόνιμη (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Alloway, 1995, Adriano, 2001).

Η διαχείριση των φυσικών πόρων αποτελεί σήμερα μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για το σύγχρονο άνθρωπο. Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η ρύπανση των υδάτων από διάφορους παράγοντες και ανόργανους ρύπους εγκυμονεί εκατοντάδες κινδύνους, καθώς επηρεάζεται αρνητικά το οικοσύστημα και την δημόσια υγεία.

Έτσι λοιπόν από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών στράφηκε στην παρασκευή εδαφόβελτιωτικών και στη χρήση φυτικών ειδών, καλλιεργούμενων και ζιζανίων, τα οποία έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν και να συσσωρεύουν οργανικούς αλλά και ανόργανους ρύπους, όπως για παράδειγμα τα βαρέα μέταλλα (Cu, Mn, Cd, Hg, Zn, Se, Cr, As).

Όσον αφορά στο τρισθενές χρώμιο, η παλαιότερη και πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσής του από υγρά απόβλητα είναι η καθίζηση (Guo et al., 2005;

Song et al., 1999). Παρόλο που η μέθοδος αποδείχθηκε αποτελεσματική, τα σοβαρά μειονεκτήματά της έκαναν τους ερευνητές να στραφούν σε αναζήτηση νέων προσροφητικών υλικών. Όπως θα μπορούσε να είναι το δενδρολίβανο και το θυμάρι, ακίνδυνα για το περιβάλλον, τα οποία θα πειραματιστούν στην παρούσα έρευνα, εάν όντως λειτουργούν ως προσροφητικά υλικά.

1.1 Η εφίζηση ή προσρόφηση

Η **εφίζηση** ή **προσρόφηση** είναι η ιδιότητα που παρουσιάζουν κάποιες χημικές ουσίες να δεσμεύουν στην επιφάνειά τους κάποια άλλη ουσία. Προσρόφηση είναι η προσκόλληση ατόμων, ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού, ή διαλυμένου στερεού σε μία επιφάνεια. Η διεργασία αυτή δημιουργεί έναν υμένα του προσροφόμενου υλικού στην επιφάνεια του μέσου που προσροφά.

Ο όρος προσρόφηση (adsorption), χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια, συνήθως στερεού – υγρού και στερεού – αερίου, με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009).

Η διεργασία αυτή διαφέρει από την απορρόφηση, στην οποία ένα υγρό διαπερνά ένα υγρό ή ένα στερεό ή διαλύεται σε αυτό. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία που επιτελείται στην επιφάνεια, ενώ η απορρόφηση αφορά σε στο σύνολο του όγκου του υλικού. Ο όρος ρόφηση περικλείει και τις δύο διεργασίες, ενώ εκρόφηση είναι η αντίστροφη διεργασία. Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία που βασίζεται στην επιφάνεια του υλικού, ενώ η απορρόφηση συνεπάγεται σε ολόκληρο του όγκου του υλικού. Ο όρος *ρόφησης* περικλείει τις δύο διαδικασίες, ενώ *εκρόφησης* είναι η αντίστροφη της. Η προσρόφηση είναι ένα φαινόμενο επιφάνειας. Η διαδικασία

προσρόφησης είναι πολύ απλή, οικονομική, αποτελεσματική και ευέλικτη έχει γίνει η πλέον προτιμώμενη μέθοδος για την απομάκρυνση των τοξικών ρύπων από τα λύματα. Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η προσρόφηση θεωρείται σήμερα πολύ κατάλληλη για επεξεργασία λυμάτων λόγω της απλότητας και της οικονομικής απόδοσης (Yadanaparthi et al.2009, Kwon et al., 2010,).

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται συνήθως για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από διάφορα βιομηχανικά απόβλητα (Gottipati et al., 2012). Παρόμοια με την επιφανειακή τάση, η προσρόφηση είναι συνέπεια της επιφανειακής ενέργειας. Σε ένα χύμα υλικό όλες οι απαιτήσεις των δεσμών (είτε ιονικών, είτε ομοιοπολικών, ή μεταλλικών) στα άτομα που το αποτελούν συμπληρώνονται από άλλα άτομα του υλικού.

Ωστόσο, τα άτομα στην επιφάνεια δεν περιβάλλονται πλήρως από άλλα άτομα του υλικού και επομένως ελκύουν προσροφόμενα υλικά. Η ακριβής φύση των δεσμών εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των υλικών που συνδέονται, αλλά η διεργασία της προσρόφησης γενικότερα κατηγοριοποιείται ως φυσική προσρόφηση (physisorption), χαρακτηριστική των αδύναμων van der Waals δυνάμεων ή χημειορρόφηση (chemisorption), χαρακτηριστική των ομοιοπολικών δεσμών. Μπορεί επίσης να προκληθεί από ηλεκτροστατική έλξη.

Για παράδειγμα στις μάσκες αερίων, οι δηλητηριώδεις ουσίες του αναπνέοντος αέρος δεσμεύονται, περνώντας από στρώμα άνθρακος (Βικιλεξικό, 2017). Ο ενεργός άνθρακας με την ιδιότητα της προσρόφησης παρουσιάζει ευρύτατη χρήση όπως σε οικιακές ηλεκτρικές συσκευές (π.χ φριτέζες), καθαρισμού αέρος κλειστών χώρων κλπ. Το φυσικό υλικό ή ορισμένα απόβλητα βιομηχανικής ή γεωργικής λειτουργίας είναι ένας από τους πόρους για προσροφητικά χαμηλού κόστους. Γενικά, αυτά τα

υλικά είναι τοπικά και εύκολα διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες. Ως εκ τούτου, είναι φθηνές και έχουν μικρή οικονομική αξία όπως το θυμάρι και το δενδρολίβανο που θα δοκιμασθούν σε αυτό το πείραμα.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, διότι, τόσο σε μεταλλική κατάσταση όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το νερό είναι πηγή αλλά επίσης και δέκτης μετάλλων από απόβλητα. Οι παράγοντες που ελέγχουν τις ολικές και τις βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα ύδατα έχουν μεγάλη σημασία τόσο για την υγεία των ανθρώπων όσο και στην γεωργική παραγωγικότητα. Το έδαφος ως δέκτης πολλών βαρέων μετάλλων λειτουργεί σαν φίλτρο προστατεύοντας τα υπόγεια νερά από τους ανθρωπογενείς ρύπους (Alloway, 1995).

1.2 Το εξασθενές χρώμιο

1.2.1 Γενικά

Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό (αριθμό πρωτονίων πυρήνα) 24. Είναι αργυρόλευκο γυαλιστερό μέταλλο με ελαφρά κυανή απόχρωση. Είναι σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης: 1860 °C

Η ονομασία του προέρχεται από την ελληνική λέξη "χρώμα" εξαιτίας της μεγάλης χρωματικής ποικιλίας που παρουσιάζουν τα άλατα του σε στερεή μορφή ή σε διάλυμα. Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI))

Το εξασθενές χρώμιο (χρώμιο (VI), Cr (VI), χρώμιο 6) αναφέρεται σε χημικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν το στοιχείο χρώμιο στο +6 κατάσταση οξείδωσης . Σχεδόν όλα μεταλλεύματα χρωμίου σε επεξεργασία μέσω του εξασθενούς χρωμίου, ειδικά το άλας διχρωμικό νάτριο . Περίπου 136.000 τόνοι (300.000.000 lb) του εξασθενούς χρωμίου παρήχθησαν το 1985. (Barceloux, et al, 1999) ενώσεις Πρόσθετες εξασθενούς χρωμίου είναι το τριοξείδιο του χρωμίου και τα διάφορα άλατά της χρωμικό και διχρωμικό , μεταξύ άλλων.

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, δηλαδή η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 έως 6,4 mg L⁻¹ .

Επίσης το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο (WHO 1997). Επιδημιολογικές σε εργάτες παραγωγής χρωμικών και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας. Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις.

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυνμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC , το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου

γεγονός που δεν επιτρέπει περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυταρική μεμβράνη.

1.2.2 Προέλευση του χρωμίου

Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυρίως από τα οποία είναι ο χρωμίτης (FeCr_2O_4).

Είναι το έβδομο αφθονότερο στοιχείο στη γη, αλλά το 21^ο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνεια της γης με μέση συγκέντρωση 100 mg kg^{-1} ([http⁵](#)). Βρίσκεται στα πυριγενή πετρώματα όπου εύκολα υποκαθιστά τον Fe εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής τους ακτίνας ίση με 0,067 nm. Τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα είναι τα πλουσιότερα σε Cr με περιεκτικότητα μέχρι και 3400 mg kg^{-1} πετρώματος (Μήτσιος, 2004).

Η συγκέντρωση του στο έδαφος είναι μεταξύ 1 και 3000 mg kg^{-1} , στο θαλασσίνο νερό 5 με 800 μg L^{-1} και στα ποτάμια και τις λίμνες με 26 μg L^{-1} με 5.2 mg L^{-1} . Η σχέση μεταξύ του Cr (III) και του Cr (VI) εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το Cr (III) υπερισχύει παρόλο που σε μερικές περιοχές τα υπόγεια ύδατα μπορούν να περιέχουν έως και 39 μg χρωμίου συνολικά και τα 30 μg από αυτά να είναι Cr(VI) ([http⁵](#)).

1.2.3 Χρήσεις εξασθενές χρωμίου

Εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιείται σε κλωστοϋφαντουργικές βαφές, στη συντήρηση του ξύλου, στα αντιδιαβρωτικά προϊόντα, ως χρωμικό σε επιστρώσεις μετατροπής ,

και σε διάφορες εξειδικευμένες χρήσεις. Στις βιομηχανικές χρήσεις των ενώσεων εξασθενούς χρωμίου συμπεριλαμβάνονται οι χρωστικές σε βαφές, χρώματα, μελάνια, και πλαστικού, ενώσεις χρωμικού προστίθενται ως αντιδιαβρωτικοί παράγοντες για χρώματα, αστάρια, και άλλες επικαλύψεις επιφάνειας, επίσης ως χρωμικό οξύ προστίθενται ηλεκτρολυτικά πάνω σε μεταλλικά μέρη για να παράσχει ένα διακοσμητικό ή προστατευτικό επίχρισμα. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να σχηματιστεί κατά την εκτέλεση «θερμών εργασιών» όπως την συγκόλληση σε ανοξείδωτο χάλυβα ή τήξη μεταλλικού χρωμίου. Σε αυτές τις περιπτώσεις το χρώμιο δεν είναι αρχικά εξασθενές, αλλά οι υψηλές θερμοκρασίες που συμβάλουν στην οξείδωση του χρωμίου σε εξασθενές (Eastmond, David A.; MacGregor, JT; and Slesinski, RS 2008) Το εξασθενές χρώμιο μπορεί επίσης να βρεθεί σε συστήματα πόσιμου νερού διατήρησης και του δημοσίου νερού. (Katz, Sidney A. and Salem, H 1992).

1.2.4 Έκθεση στο περιβάλλον εξασθενές χρωμίου

Η εισπνεόμενη εξασθενές χρώμιο αναγνωρίζεται ως καρκινογόνο για τον ανθρώπινο οργανισμό. (IARC, 1999). Οι εργαζόμενοι σε πολλά επαγγέλματα που εκτίθενται σε εξασθενές χρώμιο. Προβλήματα αντιμετωπίζουν όπως οι εργαζόμενοι που χειρίζονται τα προϊόντα που περιέχουν χρώμιο και σε εκείνοι οι οποίοι εμπλέκουν και στην συγκόλληση σε ανοξείδωτο χάλυβα. Εργαζόμενοι που εκτίθενται σε εξασθενές χρώμιο διατρέχουν αυξημένο κίνδυνο ανάπτυξης καρκίνου του πνεύμονα, άσθμα, ή βλάβη στην ρινική επιθήλια και το δέρμα. (Eastmond, David A.; MacGregor, JT; and Slesinski, RS 2008). Οι οξείες δηλητηριάσεις βαρέων μετάλλων μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο καρδιαγγειακό

σύστημα και στο γαστρεντερικό σύστημα (GI), στους πνεύμονες, στα νεφρά, στο συκώτι, στους ενδοκρινικούς αδένες και στα οστά. (Dimple Lakherwal, 2008).

Επικινδυνότητα: Οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως:

- ✓ Ισχυρά τοξικές (Highly toxic)
- ✓ Καρκινογόνες (Carc. Cat. 1)
- ✓ Μεταλλαξιγόνες (Muta. Cat. 2)
- ✓ Βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή (Repr. Cat. 2)
- ✓ Οξειδωτικές και ως επικίνδυνες για το περιβάλλον

Ίσως δεν υπάρχει χημικό στοιχείο στο οποίο ταιριάζει τόσο επάξια αυτό το όνομα. Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr (III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr (VI)). Είναι γνωστές ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξείδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr (II) (ισχυρό αναγωγικό, ασταθές παρουσία οξυγόνου), του τρισθενούς χρωμίου Cr (III) (οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου) και του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) (χρωμικά και διχρωμικά άλατα: σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά). Το χρώμιο βρίσκεται στη φύση κυρίως ως τρισθενές, με κυριότερο ορυκτό τον χρωμίτη $\text{Fe(Mg)Cr}_2\text{O}_4$, που αποτελεί το βασικό μέταλλευμα χρωμίου. Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοΐτης, με χημικό τύπο PbCrO_4 (χρωμικός μόλυβδος).

Συμπληρωματικά η ανησυχία είναι μεγαλύτερη στην πιθανή ύπαρξη των μη φυσικών μορφών του εξασθενούν χρωμίου, όπου η υπερ-έκθεση και η υπερπρόσληψη τους ,

έστω και σε ελάχιστες ποσότητες τεκμηριώνουν αυξημένο κίνδυνο εκτροπής υγείας και τοξικών επιδράσεων (Παντέλογλου, 2007)

1.2.5 Τοξικότητα Χρωμίου

Τοξικότητα Chromium αναφέρεται στο γεγονός ότι το χρώμιο είναι τοξικό. Το χρώμιο είναι ένα εξαιρετικά τοξικό μη απαραίτητο μέταλλο για μικροοργανισμούς και στα φυτά η εμφάνιση του είναι σπάνια. Οι περισσότερες βιομηχανίες εκλύουν λύματα και τα απόβλητα τους που περιέχουν τοξικά υλικά σε ποτάμια χωρίς επαρκή επεξεργασία. Αδιάλυτες στο νερό ενώσεις χρωμίου (III) και το μεταλλικό χρώμιο δεν θεωρούνται επικίνδυνα για την υγεία, ενώ η τοξικότητα και καρκινογόνες ιδιότητες του χρωμίου (VI) είναι γνωστές εδώ και πολύ καιρό. (Barceloux, et al, 1999) Μια έρευνα σχετικά με την απελευθέρωση εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό ήταν η βάση της αληθινής ιστορίας της Erin Brockovich, δραματοποιημένο όπως Erin Brockovich (φίλμ).

Λόγω των ειδικών μηχανισμών μεταφοράς, μόνο περιορισμένες ποσότητες **χρωμίου (III)** εισέρχονται στα κύτταρα. Αρκετές *in vitro* μελέτες έδειξαν ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις του χρωμίου (III) στο κύτταρο μπορεί να οδηγήσει σε βλάβη του DNA. Οξεία τοξικότητα από του στόματος κυμαίνεται μεταξύ 1900 και 3300 $\mu\text{g} / \text{kg}$. (Katz, Sidney A. and Salem, 1992). Τα προτεινόμενα ευεργετικά αποτελέσματα του χρωμίου (III) και η χρήση του ως διαιτητικά συμπληρώματα απέδωσαν κάποια αμφιλεγόμενα αποτελέσματα, αλλά οι πρόσφατες κριτικές υποδηλώνουν ότι η μέτρια πρόσληψη του χρωμίου (III) μέσω των διαιτητικών συμπληρωμάτων δεν δημιουργεί

κανένα κίνδυνο. Αλλά σε περιορισμένη δόση, το ξεπέρασμα της δόσης μετατρέπει το χρώμιο τοξικό για τον οργανισμό.

1.3 Το μαγγάνιο

1.3.1 Γενικά

Το μαγγάνιο είναι ένα χημικό στοιχείο με το σύμβολο **Mn** και ατομικό αριθμό 25. Δεν έχει βρεθεί ως ελεύθερο στοιχείο στη φύση, αυτό συχνά βρίσκεται σε ορυκτά σε συνδυασμό με σίδηρο . Το μαγγάνιο είναι ένα μέταλλο με σημαντική βιομηχανική χρήση, ιδιαίτερα σε ανοξείδωτους χάλυβες .

Ιστορικά, το μαγγάνιο ονομάζεται απο διαφόρους μαύρο ορυκτό (όπως πυρολουσίτη). Από τα μέσα του 18ου αιώνα, σουηδός χημικός Καρλ Βίλχελμ Σίλε είχε χρησιμοποιήσει πυρολουσίτη για την παραγωγή χλωρίου . Scheele και άλλοι γνώριζαν ότι πυρολουσίτης (τώρα γνωστό ως διοξείδιο του μαγγανίου) περιείχε ένα νέο στοιχείο, αλλά δεν ήταν σε θέση να το απομονώσουν. Η Johan Gottlieb Gahn ήταν η πρώτη που απομόνωσε από ένα ακάθαρτο δείγμα του μαγγανίου το μέταλλο του Mn το 1774, η απομόνωση έγινε με τη μείωση του διοξειδίου με άνθρακα (el.wikipedia.org 2017) .

1.3.2 Χρήση μαγγανίου

Η φωσφάτωση του μαγγανίου χρησιμοποιείται για πρόσληψη της σκουριάς και τη διάβρωση τη πρόληψη του χάλυβα. Ιονισμένο μαγγάνιο χρησιμοποιείται βιομηχανικά ως χρωστικό διαφόρων χρωμάτων, το οποίο εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης των ιόντων. Τα υπερμαγγανικά των αλκαλίων και τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών είναι ισχυρά οξειδωτικά. Διοξείδιο του μαγγανίου χρησιμοποιείται ως υλικό κάθοδος (αποδέκτης ηλεκτρονίων) σε ψευδάργυρο-άνθρακα και αλκαλικές μπαταρίες .

1.3.3 Η νευροτοξικότητα του μαγγανίου

Στους ανθρώπους, η περίσσεια του Mn στον εγκέφαλο παράγει νευροτοξικότητα που μπορεί να εξελιχθεί σε ένα σύνδρομο τύπου Πάρκινσον (manganism). (Hudnell HK 1999 ,Iregren A 1999) Αθροιστικά στοιχεία δείχνουν ότι, παρά τις ομοιότητες στην εξωπυραμιδικά συμπτώματα μεταξύ νευροτοξικότητας Mn και ιδιοπαθούς νόσου του Parkinson (IPD), οι θέσεις του Mn-επαγόμενης αλλοιώσεις νευρολογικές, και ως εκ τούτου τα κλινικά συμπτώματα, είναι εντελώς διαφορετικές από εκείνες που παρατηρήθηκαν σε IPD. Για το Mn, οι πρωτογενείς στοχευόμενες περιοχές του εγκεφάλου είναι η ωχρή σφαίρα και το ραβδωτό του σώματος των βασικών γαγγλίων, ενώ ο νευροεκφυλισμός στο IPD εμφανίζεται κυρίως στη μέλαινα ουσία. (Zheng W, Kim H, Zhao, 2000) , (Olanow CW et al 1996) (Walter U et al, 2003) (Yamada M et al, 1986) (Calne DB et al , 1994). Όλα αυτά τα στοιχεία αποτελούν τοξικά για τον οργανισμό.

1.3.4 Κλινικά σημεία και συμπτώματα

Η νευροτοξικότητα αποδεικνύεται από τα σωματικά και ψυχολογικά συμπτώματα του μαγκανισμένου οργανισμού, καθώς και τις νευροχημικές αλλαγές στον εγκέφαλο. Σε σοβαρές περιπτώσεις, τα σωματικά σημάδια νευροτοξικότητα Mn περιλαμβάνουν δυστονίας κίνηση των άκρων με τρόμο και ιδιαίτερα χαρακτηριστικό βάδισμα που ονομάζεται «κόκορας με τα πόδια», στην οποία οι ασθενείς περπατούν στις μύτες των ποδιών τους και κλίνουν προς τα εμπρός (Lee J- W, 2000) (Mena et al, 1967) (Couper J, 1837) (Calne DB, 1994). Αρχικά τα ψυχολογικά συμπτώματα είναι σταδιακά και κυρίως ψυχιατρικές. Είναι δυνατό, εν απουσία κλινικών εκδηλώσεων, πρώιμα να ανιχνευθούν σημάδια δυσλειτουργίας του νευρικού συστήματος που σχετίζονται με την επαγγελματική και περιβαλλοντική έκθεση Mn (Mergler D, 1999). Επαγγελματικής έκθεσης για ένα μέσο όρο 7 ετών συσχετίζεται με σημαντικές μειώσεις στην νευρολογική λειτουργία. (Roels H, 1987) Ο πολλαπλασιασμός των μη φυσιολογικών τιμών των αποτελεσμάτων σχετίζεται θετικά με έτη έκθεσης στο Mn, υποδηλώνοντας σωρευτικά νευροτοξικότητα αποτελέσματα από την επαναλαμβανόμενη έκθεση Mn. Άλλες επιδημιολογικές μελέτες δυσλειτουργίας και της διάρκειας ζωής που ασχολούνται στην βιομηχανία εργατών έδειξαν θετική συσχέτιση της νευρολογικής. (Lucchini R, et al 1993) (Roels HA, 1992) (Lucchini R, et al 1999)

Επίσης η έκθεση στο Mn μπορεί να προκαλέσει οξειδωτική βλάβη , αυτό επιβεβαιώνεται από τα στοιχεία από μελέτες των προσβεβλημένων συγκολλητών. (Li G, et al 2004) Μία μελέτη έδειξε όσοι εκτίθενται σε Mn έχουν σημαντικά λιγότερα παιδιά. (Lauwerys, Robert, 1985). Αυτό υποδεικνύει ότι η μακροχρόνια

συσσώρευση του μαγγανίου επηρεάζει τη γονιμότητα . Έγκυα ζώα που επιβαρύνθηκαν επανειλημμένα λαμβάνουν υψηλές δόσεις του μαγγανίου πολύ πιο συχνά από ανώμαλους απογόνους σε σύγκριση με τους μάρτυρες.

Υδατοδιαλυτό μαγγάνιο έχει μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα από διαιτητικό μαγγάνιο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από μια μελέτη του 2010, (Bouchard, 2010) υψηλότερα επίπεδα έκθεσης στο μαγγάνιο στο πόσιμο νερό συνδέονται με αυξημένη πνευματική ανεπάρκεια και μειωμένο συντελεστή νοημοσύνης σε παιδιά σχολικής ηλικίας. Λόγω της μακροχρόνιας πόσης φυσικού νερού με υψηλή περιεκτικότητας μαγγανίου οδηγεί σε κίνδυνο 8,7 εκατομμύρια Αμερικανών βρίσκονται. (Elsner, et al, 2005) (Finley, et al, 1999) (Barceloux and Donald, 1999). Ωστόσο, τα δεδομένα δείχνουν ότι το ανθρώπινο σώμα μπορεί να ανακτήσει από ορισμένες δυσμενείς επιπτώσεις της υπερβολικής έκθεσης στο μαγγάνιο εάν η έκθεση σταματήσει οπότε το σώμα καταφέρει να διώξει την περίσσεια.

1.3.5 Οξειδοαναγωγικά ζεύγη του μαγγανίου

Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που συμβαίνουν στο έδαφος δε λαμβάνει μέρος μόνο το ζεύγος $Mn^{2+}-Mn^{3+}$. Το ζεύγος $Mn^{2+}-Mn^{4+}$ είναι ένα από τα πολλά οξειδοαναγωγικά ζεύγη του στοιχείου μαγγανίου (Α.Θεοδώρα, 2010). Επειδή στο έδαφος υπάρχει μεγάλος αριθμός οξειδοαναγωγικών ζευγών του στοιχείου. Η περιεκτικότητα των εδαφών σε αδιάλυτες ενώσεις του μαγγανίου εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους, από την προέλευσή του και από το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής των ενώσεων που λαμβάνουν μέρος στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι ερευνητές Ponnamperuma et al. (1969), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα οξείδια του μαγγανίου που λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής σε εδάφη που περνούν εποχικές περιόδους αναγωγικών και οξειδωτικών φαινομένων,

είναι πολύπλοκες χημικές ενώσεις με διαφορετική χημική σύνθεση. Οι ενώσεις του μαγγανίου χαρακτηρίζονται από την έντονη τάση τους να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Σε οξειδωτικές συνθήκες είναι δυνατό να ελαττωθεί η διαθεσιμότητα του μαγγανίου, ενώ σε αναγωγικές συνθήκες η συγκέντρωση του διαθεσίμου μαγγανίου μπορεί να αυξηθεί τόσο πολύ, ώστε να παρατηρηθούν τοξικά συμπτώματα στα φυτά που καλλιεργούνται στα συγκεκριμένα εδάφη(Α. Θεοδώρα 2010).

1.4 Υλικά προσρόφησης

1.4.1 Το θυμάρι ή θύμιο

Το **θυμάρι** ή **θύμιο** (Θύμος ο κοινός, λατ. *Thymus vulgaris*) είναι αγγειόσπερμο, δικότυλο φυτό, το οποίο ανήκει στην τάξη των Σωληνανθών (*Tubiflorae*) και στην οικογένεια των Χειλανθών (*Labiatae*). Είναι με όρθιους βλαστούς, εξαιρετικά ανθεκτικός, αναδύει πολύ ευχάριστο άρωμα. Απαντάται στις νότιες και μεσογειακές περιοχές της Ευρώπης σε διάφορες περιοχές της Ασίας και καλλιεργείται στη βόρεια Αμερική (βικιλεξικό, 2017).

Τα φύλλα του θυμαριού, όταν ξεραθούν, αποκτούν καφεπράσινο χρώμα και αναδύουν το άρωμα τους όταν θρυμματιστούν. Η γεύση τους είναι πολύ δυνατή, ελαφρώς καυστική και πλούσια. Μαζί με τους αποξηραμένους ανθούς χρησιμοποιούνται ως μπαχαρικό για τον αρωματισμό διαφόρων φαγητών σε ψάρια, κρέατα, σε διάφορες σάλτσες, σούπες κ.λ.π. Είναι ένα από τα βασικά συστατικά του λικέρ βενεδικτίνη.

1.4.2 Περιγραφή θυμαριού

Thymus vulgaris L. – θυμάρι το κοινό ή θυμάρι το καλλιεργούμενο. Ανήκει στην οικογένεια των Χειλανθών (*Lamiaceae*, *Labiatae*) της τάξης των *Lamiales*. Είναι πολυετής θάμνος με ύψος 20 – 30 εκ. με κλαδιά ξυλώδους υφής και τετραγωνικής διατομής. Τα κεντρικά κλαδιά είναι ορθότονα και τα περιφερειακά πλαγίόκλαδα. Τα φύλλα του είναι μικρά, μήκους 8 – 12 χιλ. άμισχα ή με πολύ μικρό μίσχο, με περιφερειακά χείλη στραμμένα προς τα κάτω. χρώμα των φύλλων είναι πράσινο – σκούρο πράσινο. Τα άνθη έχουν ιώδες, πορφυρό, ρόδινο, λευκό χρώμα και σπανίως κίτρινο χρώμα. Το άνθος έχει στεφάνη τετράχειλη με 4 στήμονες. Είναι τοποθετημένα σε σφαιρικό σχηματισμό κατά μασχαλιαίους σπονδύλους. Ο κάλυκας είναι σωληνοειδής – κωδωνοειδής. Η ανθοφορία διαρκεί από τα τέλη της άνοιξης έως τα μέσα φθινοπώρου, καθ' όλη την βλαστική περίοδο. Η σπουδαιότερης σημασίας και πλουσιότερη ανθοφορία παρουσιάζεται σε 2 περιόδους κατά τον Μάιο και τον Σεπτέμβριο. Ο καρπός είναι τετραχαίνιο. Έχει χρώμα σκούρο καφέ και οι σπόροι είναι ωοειδείς, λείοι, πολύ μικροί.

1.4.3 Απαιτήσεις σε κλίμα, έδαφος, θρεπτικά στοιχεία και νερό

Το θυμάρι ευδοκίμει τόσο σε θερμές όσο και σε ψυχρές περιοχές, με προτίμηση τις ημιορεινές. Αναπτύσσεται καλά σε ξερικές εκτάσεις, ενώ σε ποτιστικές δίνει μεγαλύτερη παραγωγή, αλλά προϊόν κατώτερης ποιότητας. Ως προς τα εδάφη δεν έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις, ενώ τα πιο καλά είναι τα μέσης συστάσεως, ασβεστούχα και χαλκώδη. Ακατάλληλα θεωρούνται τα εδάφη που έχουν πολλή υγρασία.

1.4.4 Τρόπος πολλαπλασιασμού και εποχή εγκατάστασης της καλλιέργειας

Το θυμάρι πολλαπλασιάζεται με τους εξής τρόπους:

i) Με σπόρο

Ο σπόρος που είναι πολύ μικρός (σε ένα γραμμάριο περιέχονται 3000 περίπου σπόροι) σπέρνεται σε σπορεία όπως ο καπνός. Η καλύτερη εποχή για τη δημιουργία του σπορείου είναι οι αρχές Αυγούστου. Έτσι μπορούμε να έχουμε φυτά για μεταφύτευση τον Οκτώβριο – Νοέμβριο. Σπορεία επίσης μπορούν να γίνουν και το φθινόπωρο (Οκτώβριο) ή την άνοιξη (Φεβρουάριο – Μάρτιο). Από τα πρώτα θα πάρουμε φυτά που θα μεταφυτευτούν την άνοιξη, ενώ η μεταφύτευση των φυτών από τα δεύτερα θα γίνει αργά την άνοιξη ή το φθινόπωρο. Το σπορείο του Αυγούστου πρέπει να σκεπάζεται με φρύγανα ή άχυρο μέχρι να φυτρώσει ο σπόρος και να μεγαλώσουν λίγο τα φυτάρια. Γενικά στα σπορεία πρέπει να γίνονται συχνά ποτίσματα και βοτανίσματα. Ο τρόπος αυτός είναι πολύ καλός αλλά δαπανηρός.

ii) Με παραφυάδες

Είναι κι αυτός πολύ καλός τρόπος. Τις παραφυάδες τις παίρνουμε από τα φυτά που επιλέγουμε από παλιές φυτείες. Το ξερίζωμα των φυτών γίνεται το φθινόπωρο ή την άνοιξη και γρήγορα οι παραφυάδες φυτεύονται στο χωράφι, όπως και τα φυτά των σπορειών. Από κάθε φυτό μπορούμε να πάρουμε 10-20 παραφυάδες.

iii) Με μοσχεύματα

Οι βλαστοί του θυμαριού ριζοβολούν όταν τους βάζουμε σε μίγμα από χώμα και άμμο (1:1). Ο τρόπος αυτός είναι δύσκολος και δαπανηρός για αυτό εφαρμόζεται σε πειραματικές εργασίες.

1.4.5 Καλλιεργητικές φροντίδες

Λίπανση : Προτιμά εδάφη ελαφρά, αμμώδη, προσήλια και στραγγιζόμενα, με εύρος pH 6-8. Δεν προσαρμόζεται καλά σε βαριά υγρά εδάφη. Ετήσια λίπανση με 5-5-8 μονάδες N-P-K απαιτείται για αυξημένες αποδόσεις, χρήση κοπριάς ή εγκεκριμένων σκευασμάτων για βιολογικές καλλιέργειες.

Άρδευση : Αν και είναι δυνατόν να καλλιεργηθεί ξερικό, οι αποδόσεις αυξάνονται όταν υπάρχει η απαραίτητη υγρασία στο έδαφος. Ανάλογα με την περιοχή, άρδευση σε περιπτώσεις ανομβρίας συντελεί σε αύξηση παραγωγής.

1.4.6 Συλλογή-Απόδοση

Η καλύτερη εποχή για τη συλλογή του θυμαριού είναι όταν βρίσκεται σε πλήρη άνθιση (Ιούνιο). Η κοπή γίνεται με χορτοκοπτική μηχανή, τα δε φυτά, εφόσον πρόκειται να αποσταχθούν μεταφέρονται ύστερα από λίγες ώρες στο αποστακτικό συγκρότημα. Αν όμως πρόκειται να ξηραθούν, τότε αμέσως μετά την κοπή συγκεντρώνονται με χορτοσυλλέκτη σε μικρούς σωρούς όπου παραμένουν 2-3 μέρες. Από εκεί μεταφέρονται ξηρά στην αποθήκη. Συνήθως γίνεται μια συλλογή το χρόνο, η δε απόδοση στο στρέμμα σε χλωρό χόρτο ανέρχεται σε 700 – 800 κιλά και σε ξηρό σε 200 περίπου κιλά. Σε περιπτώσεις που γίνεται και δεύτερη κοπή (Αύγουστο) η απόδοση αυξάνει κατά 30-40% περίπου.

1.4.7 Χρήση θυμαριού

Δρα ως αντιμικροβιακό, αντισπασμωδικό, αποχρεμπτικό, στυπτικό και ανθελμινθικό. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε πτητικό έλαιο, είναι πολύ καλό άφυσο για

περιπτώσεις δυσπεψίας και νωθρής. Το αφέψημα καταπολεμά το βήχα και τον πυρετό. Χαρακτηρίζεται ως χαλαρωτικό και τονωτικό. Ως κατάπλασμα συντελεί στην επούλωση πληγών και ως αλοιφή χρησιμοποιείται για δερματοπάθειες. Όσο ευεργετικές είναι οι θεραπευτικές ιδιότητες του θυμαριού, άλλο τόσο προσεκτικός πρέπει να είναι κανείς στην συχνότητα της χρήσης του. Η συνεχής εσωτερική χρήση μπορεί να προκαλέσει υπερλειτουργία του θυροειδούς καθώς και δηλητηρίαση, τα συμπτώματα της οποίας είναι εμετός, ζαλάδες, διάρροια και καρδιακή κατάπτωση. Επίσης πρέπει να αποφεύγεται η κατανάλωση του αιθέριου ελαίου μαζί με αλκοόλ γιατί αυτό αυξάνει την απορροφητικότητα του και μπορεί να αποδειχθεί επικίνδυνο.

Το θυμάρι χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση του πονοκεφάλου του πυρετού, της βρογχίτιδας, της κράμπας, χρησιμοποιείται για μολυσμένα τραύματα για αναπνευστικές και πεπτικές λοιμώξεις. Επίσης είναι διεγερτικό και βοηθά στη διαύγεια του πνεύματος και στην μείωση του άγχους και της κατάθλιψης. Το αιθέριο έλαιο του χρησιμοποιείται στην αρωματοθεραπεία (χημειότυπος θυμόλης, λιναλοόλης) για την ανακούφιση ρευματικών και ισχιαλγικών παθήσεων. Είναι χρήσιμο για την διατήρηση καλής στοματικής υγιεινής ενώ λειτουργεί ως αντιμυκητιακό και αντιψωριακό.

Σήμερα το θυμάρι χρησιμοποιείται ευρέως στην αρωματοποιία, στην φαρμακευτική, στην κοσμετολογία καθώς και στην ποτοποιία (παραγωγή λικέρ). Βρίσκει εφαρμογή στην βιομηχανία τροφίμων και την ζαχαροπλαστική είτε ως αντιοξειδωτικό είτε για να προσδώσει άρωμα και εμφάνιση. Αποσμητικά, σαπούνια, κρέμες που τονώνουν την επιδερμίδα, λοσιόν για την ακμή, σαμπουάν ενάντια στη πιτυρίδα, στοματικά διαλύματα και οδοντόκρεμες, αντιβηχικά σιρόπια, λοσιόν για μετά το ξύρισμα, φάρμακα για τη δυσπεψία, είναι κάποια μόνο από τα προϊόντα που συχνά ενισχύονται με το αιθέριο έλαιό του

1.4.8 Το δενδρολίβανο

Το **δενδρολίβανο** (αρχ. ελλ. *άπόσπληνος*), γνωστό και ως **αρισμαρί**, στην Κύπρο είναι γνωστό με το όνομα **λασμαρί**, είναι αρωματικός, αειθαλής θάμνος ο οποίος

ανήκει στο γένος Ροσμαρίνος και στην οικογένεια των Χειλανθών. Το γένος *Rosmarinus* περιλαμβάνει, εκτός του γνωστού (*R. officinalis*) που αναφέρεται και ως **λιβανωτής** (Διοσκ.) και ως **δενδρολίβανον το φαρμακευτικόν**, και μερικά άλλα είδη, μεταξύ των οποίων και τα ακόλουθα: Ροσμαρίνος ο εριοκάλυξ (*R. eriocalyx*) και Ροσμαρίνος ο γναφαλώδης (*R. tomentosus*). Η λατινική ονομασία του φυτού *Rosmarinus* σημαίνει δροσιά της θάλασσας και είναι σύνθετη από τις λέξεις *ros* (δροσιά) και *marinus* (θαλάσσιος), γιατί πιστευόταν ότι το φυτό μπορεί να αναπτυχθεί χωρίς πότισμα, αρκούμενο μόνο στην υγρασία που έρχεται από τη θάλασσα (Ρηγάτος Γ. 2001).

1.4.9 Περιγραφή του δενδρολίβανου

Το δενδρολίβανο είναι αειθαλές θαμνώδες φυτό, το οποίο μπορεί να φτάσει ακόμα και τα 2 μέτρα ύψος. Ο κορμός του είναι ξυλώδης και διακλαδίζεται από την βάση του, ενώ τα φύλλα του είναι βελονοειδή και ευθύγραμμα. Η ταξιανθία του με άνθη χρώματος συνήθως μπλε. Τα άνθη φύονται από την μασχάλη των φύλλων, ενώ ο καρπός είναι τετραχάινιο, μικρός λείος με καφετί χρώμα (Δόρδας, 2012). Τα φύλλα του είναι δερματώδη γραμμοειδή, άμισχα, χρώματος σταχτοπράσινου και τα άνθη ασπρογάλαζα ενωμένα όλα μαζί στις μασχάλες των φύλλων. Περιέχει αδενικές και μη αδενικές τρίχες τόσο στην πάνω όσο και στην κάτω επιφάνεια όπου στην κάτω επιφάνεια οι μη αδενικές τρίχες είναι κοντές και κατσαρές και σχηματίζουν πυκνό χνούδι. Η συνολική χλωροφύλλη του φυτού που περιέχεται στα φύλλα είναι 0,5325mg/g νωπού βάρους. (Παπαδοπούλου, 2012). Η κύρια ανθοφορία του φυτού στην Ελλάδα γίνεται νωρίς την άνοιξη, τους μήνες Απρίλιο με Μάιο και η δεύτερη

ανθοφορία το φθινόπωρο, τους μήνες Οκτώβριο – Νοέμβριο (Μαλούπα κ.α., 2013). Οι περιόδοι ανθοφορίας καθορίζουν και τις περιόδους συγκομιδής.

1.4.10 Καλλιέργεια του δενδρολίβανου

1.4.10.1 Κλιματικές απαιτήσεις

Γενικά το δενδρολίβανο είναι φυτό το οποίο αναπτύσσεται σε περιοχές όπου επικρατεί ήπιο θερμό και ψυχρό κλίμα. Το καταλληλότερο κλίμα για την ανάπτυξη του είναι αυτό των περιοχών με έντονη ηλιοφάνεια όπως συμβαίνει στις περισσότερες περιοχές με υψόμετρο μέχρι 600 μέτρων (Δόρδας, 2012). Είναι φυτό ανθεκτικό τόσο στις χαμηλές θερμοκρασίες όσο και στις υψηλές. (Παπαδοπούλου, 2012). Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στις χαμηλές θερμοκρασίες και στους χειμερινούς παγετούς, οι οποίοι επιδρούν καθοριστικά στην ανάπτυξη του φυτού. (Κατσιώτης και Χατζοπούλου, 2010)

1.4.10.2 Εδαφικές απαιτήσεις

Το δενδρολίβανο μπορεί να καλλιεργηθεί τόσο σε όξινα όσο και σε αλκαλικά εδάφη με τιμή pH να κυμαίνεται από 4,5 έως 8,5 (Δόρδας, 2012). Η τιμή του εδαφικού pH επιδρά στην σύσταση του αιθέριου ελαίου και πιο συγκεκριμένα όταν το δενδρολίβανο καλλιεργείται σε αλκαλικά εδάφη το αιθέριο έλαιο αναδεικνύεται πιο καμφορούχο. Σε περιοχές οι οποίες είναι άγονες και άνυδρες και σε εδάφη αμμώδη και χαλικώδη τα φυτά έχουν έντονο άρωμα, αφού σε αυτές τις περιοχές προσαρμόζονται καλύτερα εξαιτίας της δομής των φύλλων. Σε εδάφη τα οποία είναι εύφορα το φυτό είναι εύρωστο αλλά λιγότερο αρωματικό (Κατσιώτης και Χατζοπούλου, 2010). Σύμφωνα με το Επιμελητήριο Ελλάδος (ΓΕΩΤΕΕ) σε ενημερωτικό του έντυπο με τίτλο << Τα αρωματικά φυτά στον Ελλαδικό χώρο >>, το

δενδρολίβανο αναπτύσσεται κανονικά σε μη ασβεστούχα εδάφη, με τιμή pH κοντά στο 5,5 ενώ καλλιέργεια ευνοείται περισσότερο σε ασβεστούχα εδάφη με pH γύρω στο 7 (ΓΕΩΤΕΕ.2016). Το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (2016) προτείνει για την καλλιέργεια δενδρολίβανου για καλλωπιστικούς σκοπούς να τοποθετείται σε εδάφη καλά στραγγισμένα και σε φωτεινές θέσεις.

1.4.10.3 Προετοιμασία αγρού

Η προετοιμασία των αγροτεμαχίων για την καλλιέργεια των αρωματικών και φαρμακευτικών φυτών στα περισσότερα είδη είναι ίδια (Μαλούπα κ.α., 2013). Με το όργωμα επιδιώκεται το σπάσιμο των τυχόν αδιαπέραστων από το νερό βαθύτερων στρωμάτων του εδάφους, η καταπολέμηση πολυετών και ετήσιων ζιζανίων, καταστροφή υπολειμμάτων που υπήρχαν από την προηγούμενη καλλιέργεια, καθώς και η ισοπέδωση της επιφανείας (Μαλούπα κ.α., 2013). Στην περίπτωση του δενδρολίβανου κατά τους Κατσιώτης και Χατζοπούλου (2010) η καλλιέργεια πολύ καλή προετοιμασία του αγρού όργωμα, έτσι ώστε να μπορέσει το φυτό, ως πολυετές, να ριζώσει καλά αφού οι ρίζες του είναι εκτεταμένες και αναπτύσσονται σε βάθος. Στην συνέχεια, ακολουθούν εργασίες όπως η ισοπέδωση του αγρού με καλλιεργητή και ψιλοχωμάτισμα εδάφους με φρέζα ώστε το έδαφος έχει λεπτή και συμπαγή δομή (Μαλούπα κ.α., 2013).

1.4.10.4 Φύτευση

Όπως αναφέρθηκε, ο πολλαπλασιασμός του πραγματοποιείται κυρίως με μοσχεύματα. Αναπτυχθούν σε ύψος περίπου 15 εκ τότε είναι έτοιμα για μεταφύτευση στον αγρό. Η μεταφύτευση των μοσχευμάτων γίνεται είτε το φθινόπωρο ή την άνοιξη μετά τον κίνδυνο των ανοιξιάτικων παγετών.

1.4.10.5 Άρδευση

Το υδατικό στρες και η γενικότερη έλλειψη νερού αποτελούν έναν από τους πιο δεσμευτικούς παράγοντες που περιορίζουν την ανάπτυξη και την παραγωγικότητα πολλών καλλιεργειών σε παγκόσμιο επίπεδο (Singh & Goswamy, 2000). Η άρδρευση αποτελεί σημαντική εισροή για την ανάπτυξη του δενδrolίβανου (Singh & Goswamy, 2000). Η παρατήρηση και αναγνώριση των σταδίων ανάπτυξης του φυτού και της συγκεκριμένης ποικιλίας στις εκάστοτε τοπικές κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες είναι η βάση στην οποία μπορεί να στηριχθεί ένα πρόγραμμα αρδεύσεων με σκοπό την αυξημένη παραγωγικότητα και την σωστή χρήση των υδατικών πόρων (Putanna et al, 2010; Mahal & Sidhu, 2006). Ο Κουτσός (2006) αναφέρει πως η καλλιέργεια επιβιώνει και ως ξηρική καθώς παρουσιάζει επιβιώνει και ως ξερική καθώς παρουσιάζει αντοχή στην ξηρασία ενώ οι Κατσιώτης και Χατζοπούλου (2010) αναφέρουν πως είναι αναγκαία η άρδευση μετά την φύτευση και επικουρική η άρδευση επαναληπτικά σε περιόδους ξηρασίας. Έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες μελέτες που αφορούν σε καλλιεργητικές πρακτικές του δενδrolίβανου αλλά οι σγρονομικές και φυσιολογικές αντιδράσεις του φυτού σε διαφορετικά επίπεδα άρδευσης δεν έχουν καταγραφεί επαρκώς (Nicola's et al., 2008).

1.4.10.6 Λίπανση

Ο πιο ορθός τρόπος για τις ανάγκες λίπανσης των καλλιεργούμενων φυτών είναι η εδαφολογική εξέταση όπου από την ανάλυση του εδάφους θα ελεγχθούν τόσο οι ελλείψεις όσο και οι περισσειες των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων. Μέσω της εδαφολογικής εξέτασης μπορεί να αξιολογηθεί η θρεπτική του εδάφους, η σύσταση του και οι τυχόν επεμβάσεις που κρίνονται αναγκαίες. Πιο συγκεκριμένα, το δενδρολίβανο, ανταποκρίνεται καλά σε προσθήκη αζώτου όταν η λίπανση πραγματοποιείται μετά τη συγκομιδή, ώστε να βοηθηθεί η επανεκκίνηση της ανάπτυξης του φυτού κατά την διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου. Η λίπανση σε συμβατικές καλλιεργητικές δενδρολίβανου αρχίζει τον χειμώνα, ενσωματώνοντας μικτό λίπασμα 10 μονάδων Αζώτου- Φωσφόρου – Καλίου. Οι Κατσιώτης και Χατζοπούλου (2013) προτείνουν η λίπανση να γίνεται κατά την προετοιμασία του αγρού με την χρήση κοπριάς εάν το έδαφος είναι ανεπαρκές σε οργανική ύλη και πριν την μεταφύτευση να ενσωματώνεται 6 με 8 κιλά αζώτου ανά στρέμμα. Για τα επόμενα χρόνια που θα παραμείνει η καλλιέργεια στον αγρό προτείνονται 6 με 8 κιλά N και P_2O_5 καθώς και 8 με 10 κιλά K_2O (Μαρτίνοβ 2012). Επίσης Singh and Ramesh (2000), Singh (2004) απέδειξαν ότι δενδρολίβανο ανταποκρίνεται στην αζωτούχο λίπανση, η οποία οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή δρόγης. Οι Leithy et al, (2006) έδειξαν ότι το ποσοστό των θρεπτικών στοιχείων του αζώτου του φωσφόρου και του καλίου στο δενδρολίβανο επηρεάζονται από τον τύπο του εδάφους, το σύστημα άρδευσης κ.α. Το Υπουργείο Αγροτική Ανάπτυξη και Τροφίμων προτείνει πιο συγκεκριμένα για παραγωγή καλλωπιστικού δενδρολίβανου να πραγματοποιούνται 2-3 λιπάνσεις στο διάστημα της στο της έντονης ανάπτυξης των φυτών η οποία είναι από τον Μάιο μέχρι το Σεπτέμβριο (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2016). Ενώ οι Abdelaziz et al (2007) απέδειξαν ότι η εφαρμογή στο έδαφος σε

συνδυασμό με εμβάπτιση του φυτού με διάφορους μικροοργανισμούς κυρίως βακτήρια (*Azotobacter chroococcum*, *Bacillus megaterium*), πριν την είχε καλύτερα αποτελέσματα στην ανάπτυξη του φυτού συγκριτικά με την εφαρμογή μικτού N-P-K λιπάσματος.

1.4.10.7 Συγκομιδή

Η περίοδος συγκομιδής καθορίζεται από το επιθυμητό προϊόν που θα συγκομισθεί. Επειδή η καλλιέργεια είναι πολυετής, η συγκομιδή γίνεται από το δεύτερο έτος της εγκατάστασής της καλλιέργειας ενώ το φυτό στην πλήρη παραγωγή κατά το τρίτο έτος. Η καταλληλότερη περίοδος για συγκομιδή δρόγης είναι όταν τα φυτά βρίσκονται στο στάδιο της έναρξης της ανθοφορίας γιατί τότε η περιεκτικότητα των φύλλων σε αιθέριο έλαιο είναι υψηλότερη. Στην Ελλάδα, μπορούν να πραγματοποιηθούν δύο με τρεις συγκομιδές ανά έτος με την πρώτη να γίνεται περίπου τον Μάιο, η δεύτερη τέλος Ιουλίου και η τρίτη αρχές Οκτωμβρίου (Μαρτίνος 2017). Για την παραγωγή αιθέριου ελαίου, η συγκομιδή γίνεται στην φάση της πλήρους ανθοφορίας και ο λόγος είναι υψηλή περιεκτικότητα σε αιθέριο έλαιο κατά την περίοδο αυτή (Μαλούπα κ.α. 2013). Επιπλέον, κατά την Παπαδοπούλου (2012), η αναλογία ξηρό προς χλωρό βάρος είναι μεγαλύτερη κατά τους χειμερινούς μήνες ιδιαίτερα το Δεκέμβριο- Ιανουάριο.

1.4.10.8 Αποδόσεις

Κατά τους Κατσιώτη και Χατζοπούλου (2010), οι αποδόσεις δεν είναι σταθερές και επηρεάζονται από παράγοντες όπως είναι η ποικιλία, η περιοχή, η περίοδος συγκομιδής, το στάδιο ανάπτυξης των φυτών. Η παραγωγή χλωρού δενδρολίβανου είναι της τάξης των 800 έως 1000 κιλά ανά στρέμμα. Κατά την Μαλούπα (2013). Το δενδρολίβανο σε νωπό βάρος μπορεί να φτάσει τα 900 κιλά ανά στρέμμα ενώ 1 κιλό ξηρού βάρους του φυτού αντιστοιχεί σε 3 κιλά χλωρού βάρους του φυτού αντιστοιχεί σε 3 κιλά χλωρού βάρους και η ετήσια στρεμματική απόδοση κυμαίνεται από 250 με 350 κιλά ξηρής δρόγης (Μαρτίνοβ 2017). Η φυτεία μπορεί να έχει οικονομική ζωή 15-20 χρόνια (Μαλούπα, 2013)

1.4.11 Θεραπευτικές και άλλες χρήσεις

Χρησιμοποιείται ως διαλύων, ερεθιστικό, διεγερτικό και ως αρωματικός παράγοντας για χρίσματα, λοσιόν για τα μαλλιά, εισπνεύσιμα φάρμακα, σαπούνια και καλλυντικά (Begum et al., 2013).

Τα φύλλα του δενδρολίβανου έχουν πολλές παραδοσιακές χρήσεις με βάση την αντιβακτηριακή και σπασμολυτική τους δράση. Χρησιμοποιείται από το στόμα για τη θεραπεία της δυσπεψίας και σε εξωτερικές εφαρμογές για υποστηρικτική διαχείριση των ρευματικών συμπτωμάτων και των διαταραχών του κυκλοφορικού. Το αιθέριο έλαιο του δενδρολίβανου ως φάρμακο μπορεί να ενισχύσει τις γνωστικές ικανότητες ενώ χρησιμοποιείται και ως ένα χολαγωγό, εφιδρωτικό, πεπτικό, διουρητικό, καθαρτικό και τονωτικό και για τη διαχείριση της κεφαλαλγίας, διαταραχές της εμμήνου ρύσεως, κόπωση, ελαττωματική μνήμη, διαστρέμματα και μώλωπες (Begum et al., 2013)

Ακολούθως, παρουσιάζονται κάποιες γνωστές θεραπευτικές χρήσεις του δενδρολίβανου ανάλογα με το πάσχον σύστημα.

Εγκέφαλος και παθήσεις του νευρικού συστήματος: Σε περιπτώσεις γενικής αδυναμίας, χρόνιες νευρικές ασθένειες, για τη βελτίωση της μνήμης, αϋπνία, ψυχική κόπωση, άγχος και ένταση, τη νευρική κατάθλιψη, νευρικές διαταραχές, για

επανορθωτική επίδραση στο νευρικό σύστημα, καταπραΰνει τα νεύρα, διεγείρει τον εγκέφαλο και το νευρικό σύστημα, πονοκέφαλοι τάσης και ημικρανίες.

Καρδιαγγειακές παθήσεις: Βελτιώνει την κυκλοφορία, αυξάνει την αρτηριακή πίεση και διεγείρει την αδύναμο καρδιακό παλμό, όταν καταναλώνεται σε μικρές δόσεις.

Γαστρεντερικός σωλήνας: Σε στομαχικές διαταραχές. Προωθεί τη σωστή πέψη, τονωτική και κατευναστική επίδραση στη λειτουργία της πέψης, κολικούς.

Ουρογεννητικό σύστημα: Υδρωπικία.

Γυναικολογία: Ρυθμίζει τον έμμηνο κύκλο. διεγείρει τα σεξουαλικά όργανα.

Ήπαρ: Προάγει τη λειτουργία του ήπατος, προωθεί την παραγωγή χολής.

Αναπνευστικό σύστημα: Σε συνθήκες κακής αναπνοής, κρυολογήματα.

Άλλες: Ανακουφίζει κράμπες.

Εξωτερικά: Χρησιμοποιείται ως θεραπευτικό για δαγκώματα, τσιμπήματα.

Αρωματοθεραπεία: το αιθέριο έλαιο εισπνεόμενο χρησιμοποιείται ως αποσυμφορητικό, για την εξάντληση, για πονοκεφάλους, για την ενίσχυση της μνήμης και την τόνωση της συγκέντρωσης.

Έλαιο: χρησιμοποιείται σε έλαια / λοσιόν για την αρθρίτιδα, μώλωπες, έκζεμα, αρθρίτιδα, μυϊκούς πόνους, νευραλγία, αναζωογόνηση παραλυμένων άκρων, ρευματισμούς, ρευματοειδή αρθρίτιδα, ισχιαλγία, πληγές, τραύματα και για την τόνωση των ριζών των τριχών και για την πρόληψη της αλωπεκίας.

Άλλες χρήσεις: Το έλαιο χρησιμοποιείται ως άρωμα σε αλοιφές, σαμπουάν και σαπούνια. Τα άνθη χρησιμοποιούνται ως αντισκωρικό ενώ τα φύλλα ως αντιμικροβιακά συνθλίβονται σε κρέατα, ψάρια, σαλάτες πατάτας, κλπ. για την πρόληψη τροφικών δηλητηριάσεων.

1.5 Μοντέλα Προσρόφησης

1.5.1 Ισόθερμες Προσρόφησης

Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα. Πάνω σ' αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες στηρίζονται σε διαφορετικές παραδοχές και προσομοιάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης διαφορετικά. Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί από τον προσροφητή είναι συνάρτηση τόσο των χαρακτηριστικών της προσροφημένης ουσίας και της συγκέντρωσής της όσο και της θερμοκρασίας. Επίσης στην παρούσα μελέτη εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Αυτές είναι οι ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.

1.5.2 Κινητική προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

- ✓ **Μεταφορά στη μάζα του υγρού:** Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.
- ✓ **Μεταφορά με διάχυση στο επιφανειακό στρώμα:** Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- ✓ **Μεταφορά μέσω των πόρων:** Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- ✓ **Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, γιατί ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους (Metcalf and Eddy, 2003).

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κ.λ.π. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μια διμοριακή αντίδραση είναι απαραίτητως δευτέρας τάξεως, ενώ το αντίθετο δεν ισχύει. Αυτό σημαίνει ότι, συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξισώσεως και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή.

Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης (Ιωάννης, 1997).

1.5.3. Μοντέλα κινητικής

Η κινητική ανάλυση δεν επιτρέπει μόνο τον προσδιορισμό του ρυθμού της ρόφησης, αλλά από αυτήν είναι δυνατό να προκύψουν πληροφορίες, οι οποίες με την κατάλληλη ερμηνεία, επιτρέπουν τη διατύπωση λογικών υποθέσεων για τον πιθανό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα και τα στάδια μέσω των οποίων σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα. Σε ένα σύστημα είναι δυνατό να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό. Για τον προσδιορισμό του πιθανού μηχανισμού ρόφησης διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί. Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται η δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος.

1.5.3.1. Εξίσωση ψευδό – πρώτης τάξης (Pseudo – first order)

Το ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, προέρχεται από τον Lagergren (Aravindhan et al., 2009; Ioannou and Simitzis, 2009; Lagergren, 1898) και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Όπου q_e και q_t είναι ποσότητες σε γραμμομόρια της προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάρια προσροφητικού στην ισορροπία και σε χρόνο t αντίστοιχα, και K_1 είναι το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης (min^{-1}). Η κλίση της ευθείας του $\log(q_e - q_t)$ σε σχέση με τον χρόνο χρησιμοποιείται για να καθοριστεί το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης, k_1 και το σημείο για την απορρόφηση στην ισορροπία, q_e .

1.5.3.2. Εξίσωση ψευδό – δεύτερης τάξης (Pseudo – second order)

Το ψευδό – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο, μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Hameed and Rahman, 2008):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

όπου k_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό- δευτέρης τάξης απορρόφησης. Η κλίση της ευθείας t/q_t σε σχέση με τον χρόνο, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της προσρόφησης στην ισορροπία, q_e και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό της σταθεράς k_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) της ψευδό – δευτέρης τάξης απορρόφησης.

1.5.3.3.Εξίσωση Elovich

Η εξίσωση elovich δημιουργήθηκε από μια εργασία του Zeldowitsch (Zeldowitsch, 1954) και πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε για την επιτυχή περιγραφή της προσρόφησης ρύπων από ανθρακούχα υδατικά διαλύματα και μη ανθρακούχα υλικά. Μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

όπου α ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης και η παράμετρος β (gg^{-1}) έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορρόφηση. Εάν η εξίσωση είναι έγκυρη, τότε η ευθεία γραμμή προκύπτει από την αποτύπωση του q_t σε σχέση με το $\ln t$. Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του $1/\beta$ και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα προσρόφησης $\ln(\alpha\beta) / \beta$.

1.5.3.4.Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion)

Η μεταφορά του προσροφητή από την υδατική φάση στην επιφάνεια των απορροφητικών σωματιδίων εμφανίζεται σε διάφορα στάδια. Η συνολική διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να ελέγχεται είτε από ένα βήμα π.χ. film ή εξωτερική διάχυση, διάχυση πόρων, επιφανειακή διάχυση και προσρόφηση στην επιφάνεια των πόρων ή από συνδυασμό περισσότερων από ένα βήμα. Το ποσοστό της παραμέτρου της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης μπορεί να οριστεί ως εξής (McKay et al., 1980; Allen et al., 1989):

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C$$

όπου q_t είναι η ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο t , C είναι το σημείο τομής και k_{id} ($\text{mg/gmin}^{0.5}$) είναι το ποσοστό της σταθεράς της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης. Εάν η παλινδρόμηση (regression) του q_t σε σχέση με το $t^{0.5}$ είναι γραμμική και περνά διαμέσου της προέλευσης, τότε η ενδο – σωματιδιακή διάχυση είναι το μοναδικό ρυθμορυθμιστικό βήμα.

1.5.3.5.Τυπική απόκλιση

Η εφαρμογή των τεσσάρων κινητικών μοντέλων μπορεί περαιτέρω να επικυρωθεί από την κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση, Δq (%) η οποία ορίζεται ως εξής (Rawajfih and Nsour, 2010):

$$\Delta q (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{texp} - q_{tcalc}) / q_{texp}]^2}{N - 1}}$$

όπου N είναι ο αριθμός των δεδομένων, q_{texp} και q_{tcalc} είναι η πειραματική και η υπολογισμένη προσρόφηση αντίστοιχα. Η σταθερά συσχέτισης, r^2 , και η κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση $\Delta q(\%)$ είναι οι κατάλληλες παράμετροι που δείχνουν το κινητικό μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τα πειράματα της προσρόφησης. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του r^2 και όσο χαμηλότερη η τιμή το Δq (%) τόσο καλύτερο είναι το αποτέλεσμα.

1.5.4.Ισόθερμες προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (Metcalf and Eddy, 2003). Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή.

Η ποσότητα προσροφήματος που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

Όπου,

q_e: η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/g προσροφητή,

C₀: η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα,

C_e: η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας mg/L,

V: ο όγκος της υγρής μάζας,

m: η μάζα του προσροφητή

Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες (Brunauer, 1945). Έτσι για την περιγραφή διαφόρων τύπων ισόθερμων προτάθηκαν διάφορες εξισώσεις.

1.5.4.1.Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την παραγωγή της εξίσωσης είναι οι εξής: (Spark, 1995; Metcalf and Eddy, 2003)

- ✓ Η προσρόφηση λόγω του ότι εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Έχει ως αποτέλεσμα την μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και την μέγιστη προσρόφηση.
- ✓ Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.
- ✓ Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- ✓ Τέλος θεωρεί ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της επιφάνειας.

Όμως οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir

χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς (Spark, 1995).

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την πιο κάτω σχέση:

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq} q_m}{1 + K_L C_{eq}}$$

Όπου,

q_{eq} : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg g^{-1}),

C_{eq} : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}),

K_L : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και

q_m : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας (Metcalf and Eddy, 2003).

Η παραπάνω εξίσωση συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική της μορφή:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_{eq}$$

Η μορφή αυτή χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών K_L και q_m , με κλίση $1/q_m$ και σημείο τομής με τον άξονα των y, $1/K_L q_m$. Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη αυτή, υπολογίζετε και ο αδιάστατος συντελεστής R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Όπου,

C_0 : η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/l) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε και

K_L : ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir (l/mg)

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L έχει την εξής φυσική σημασία:

$R_L > 1$, η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 1$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική

$R_L < 1$, η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 0$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης. Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση (Veith and Sposito, 1977).

1.5.4.2.Ισόθερμη Freundlich

Μια βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε από τον Freundlich (1926) και στη συνέχεια εξηγήθηκε θεωρητικά από τον Adamson (1976). Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο προσρόφησης. Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n_F}}$$

Όπου,

q_{eq} : το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε mg g^{-1} .

K_F : η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε $(\text{m}^3/\text{kg})^{1/n}$

ή $(\text{mole})^{1-1/n} \text{kg}^{-1} (\text{m}^3)^{1/n}$

C_{eq} : η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας σε $mg\ L^{-1}$

n_F : η σταθερά προσρόφησης

Η εξίσωση αυτή είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια.

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009):

- ✓ **Εάν $1/n = 0$** , η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- ✓ **Εάν $1/n = 1$** , η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry
- ✓ **Εάν $1/n < 1$** , η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable)
- ✓ **Εάν $1/n > 1$** , η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable)

Πολλές φορές η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή K και του n μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_{eq}$$

Η σχέση αυτή λέγεται λογαριθμική εξίσωση Freundlich και η γραφική παράσταση του $\log q_{eq}$ έναντι του $\log C_{eq}$ δίνει ευθεία γραμμή.

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Freundlich είναι το γεγονός ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο όρος K υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Μολονότι πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους K_F και $1/n_F$ προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης, τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης (Spark, 1995).

1.5.4.3 Ισόθερμη Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι $\Delta H_a = f(\theta)$, και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

$$X = \alpha + b \ln C$$

όπου $\alpha = RTX_{\max} \ln(A/B)$, $b = RTX_{\max}/B$, όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, $A = e^{a/b}$ και B σταθερές. Οι σταθερές A και B ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την ΔH_a καθώς και τις σταθερές Arrhenius A_d και A_a (Ιωάννου Α. 2001).

1.5.4.4.Ισόθερμη Dubinin – Radushkevish – Polanyi (D – R)

Η θεωρία γεμίσματος των μικροπόρων υλικών βασίζεται στην θεωρία Polanyi και έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη στο πεδίο ηλιακής ψύξης. Το μοντέλο D-R υπακούει στην εξίσωση:

$$\ln q_e = \ln Q_m - k_d \varepsilon^2$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

Όπου,

q_e : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g^{-1})

q_m : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (mg g^{-1})

k_d : η σταθερά που συνδέεται με την ενέργεια ρόφησης

ε : Polanyi potential

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης, mg L^{-1}

Η σταθερά k_d βοηθάει στον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης ενέργειας E (kJ/mol) της ρόφησης ανά μόριο προσροφούμενου μετάλλου, όταν αυτό μεταφέρεται στην επιφάνεια του στερεού και η σχετική εξίσωση είναι:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_d}}$$

Η φύση της ρόφησης είναι δυνατόν να καθοριστεί από τα αποτελέσματα του μοντέλου $D - R$, δηλαδή εάν αυτή είναι φυσική ή χημική. Επίσης η ελεύθερη ενέργεια ροφήσεως E δίνει πληροφορίες σχετικές με το μηχανισμό της ρόφησης (φυσική ή χημική). Εάν η E βρίσκεται μεταξύ των τιμών 8-16 kJ/mol τότε η ρόφηση θεωρείται χημική. Αν η E είναι μικρότερη των 8 kJ/mol, τότε η ρόφηση θεωρείται φυσική (Argun et al., 2007).

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της χρήσης ακίνδυνων φυτικών υλικών όπως θυμάρι και δενδρολίβανο, για την απορρόπηση υδάτων επιβαρυνμένων, με υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου και εξασθενές χρωμίου

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Ενεργοποίηση επιφανειών θυμαριού και δενδρολίβανου

Για την περάτωση του πειράματος, αρχικά πρέπει να ενεργοποιήσουμε τις επιφάνειες του θυμαριού και του δενδρολίβανου. Αυτό έγινε με την χρήση HCL και H_2SO_4 . Χρησιμοποιήθηκαν 4 ποτήρια ζέσεως των 250ml στα οποία, τα δυο περιείχαν 10gr κονιορτοποιημένου θυμαριού σε μορφή σκόνης, μικρότερα 2mm και 50ml από 4N H_2SO_4 ή 3N υδροχλωρικό οξύ αντίστοιχα, ενώ τα άλλα δύο ποτήρια περιείχαν 10gr κονιορτοποιημένο δενδρολίβανο σε μορφή σκόνης, μικρότερα 2mm και 50ml από 4N H_2SO_4 ή 3N υδροχλωρικό οξύ αντίστοιχα στην συνέχεια τα τέσσερα ποτήρια

αφέθηκαν σε ηρεμία για 24 ώρες. Ακολούθησε διήθηση του διαλύματος και ξέπλυμα του ηθμού που περιείχε το στερεό έως ότου το pH του νερού ξεπλύματος να είναι το ίδιο με αυτό του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε για το ξέπλυμα. Κατόπιν, το φίλτρο που περιείχε το στερεό τοποθετήθηκε στο πυριατήριο στους 60°C για 24 ώρες, κατόπιν το περιεχόμενο των τεσσάρων φίλτρων τοποθετήθηκε σε γουδί και θρυμματίστηκε και μεταφέρθηκε σε πλαστικά φιαλίδια των 100ml.

2.2 Πείραμα προσρόφησης μαγγανίου από δενδρολίβανο και θυμάρι

Το πείραμα ξεκίνησε με τη ζύγιση από το πλαστικό φιαλίδιο, στο οποίο είχε μεταφερθεί το τελικό διήθημα του δενδρολίβανου και του θυμαριού, (περίπου 0,1 gr δενδρολίβανο 4N H₂SO₄ και 0,1 gr δενδρολίβανο 3N HCL και 0,1 gr θυμάρι 4N H₂SO₄ και 0,1gr θυμάρι 3N HCL και 0,1 gr δενδρολίβανο ακατέργαστο και 0,1 gr θυμάρι ακατέργαστο), σε κάθε ένα από τα 6 πλαστικά φιαλίδια τύπου falcon των 50 ml. Κατόπιν, προστέθηκαν ανά φιαλίδιο 20 ml των 0, 4, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 ppm Mn αντίστοιχα με τη χρήση σιφωνίου, στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο στους 20°C για ανακίνηση για 24 ώρες. Την επόμενη τα φιαλίδια διηθήθηκαν το καθένα σε άλλο φιαλίδιο με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Στο διήθημα που προέκυψε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Mn με ατομική απορρόφηση με φλόγα. Το ποσό Mn που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από την διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης στο διάλυμα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 20°C και σε τρεις επαναλήψεις.

2.6 Πείραμα κινητικής προσρόφησης μαγγανίου από ενεργοποιημένο με 3N HCL και 4N H₂SO₄ δενδρολίβανο και θυμάρι και ακατέργαστο δενδρολίβανο και θυμάρι.

Σε πλαστικά φιαλίδια φάλλον των 50ml προστέθηκαν 0,1 g προσροφητικού υλικού (ενεργοποιημένο με 3N HCL και 4N H₂SO₄ δενδρολίβανο και θυμάρι και ακατέργαστο δενδρολίβανο και θυμάρι) και 20 ml Mn συγκέντρωση 60 ppm. Στην συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ανακινήτρια. Τα δείγματα αφέθηκαν σε συνεχή ανακίνηση και ανά τακτά χρονικά διαστήματα (10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 λεπτά) απομακρύνονταν το αντίστοιχο δείγμα. Ακολούθησε διήθηση το καθενός σε άλλο φιαλίδιο με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Στο διήθημα που προέκυψε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Mn με ατομική απορρόφηση με φλόγα. Το ποσό Mn που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από την διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης στο διάλυμα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία, στους 20°C και σε τρεις επαναλήψεις.

2.4 Πείραμα προσρόφησης χρωμίου από δενδρολίβανο και θυμάρι

Το πείραμα ξεκίνησε με τη ζύγιση από το πλαστικό φιαλίδιο, στο οποίο είχε μεταφερθεί το τελικό διήθημα του δενδρολίβανου και του θυμαριού, (περίπου 0,1 gr δενδρολίβανο 4N H₂SO₄ και 0,1 gr δενδρολίβανο 3N HCL και 0,1 gr θυμάρι 4N H₂SO₄ και 0,1gr θυμάρι 3N HCL και 0,1 gr δενδρολίβανο ακατέργαστο και 0,1 gr θυμάρι ακατέργαστο), σε κάθε ένα από τα 6 πλαστικά φιαλίδια τύπου falcon των 50 ml. Κατόπιν , προστέθηκαν ανά φιαλίδιο 20 ml των 5, 10, 15, 20, 30, 40ppm Cr

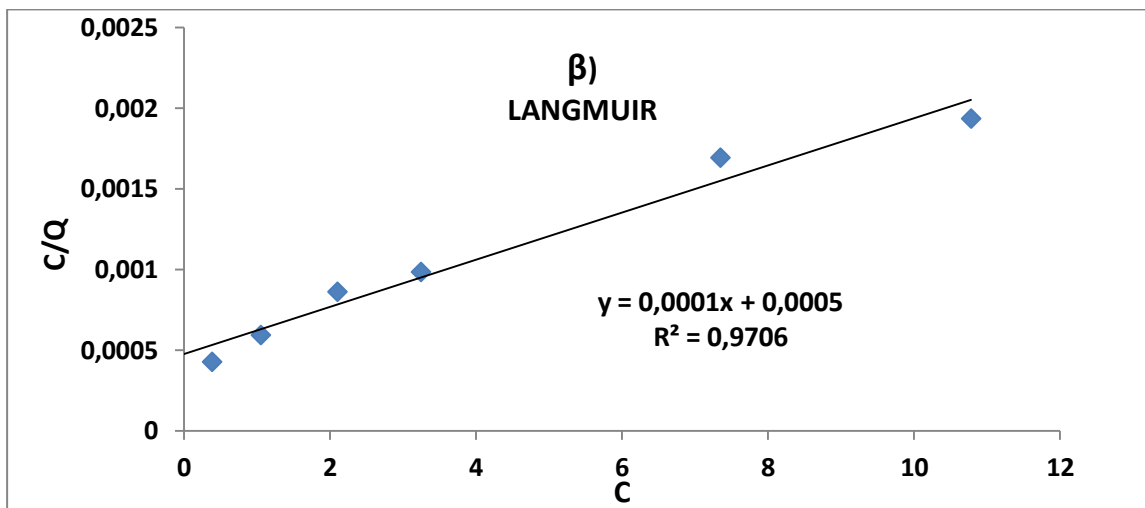
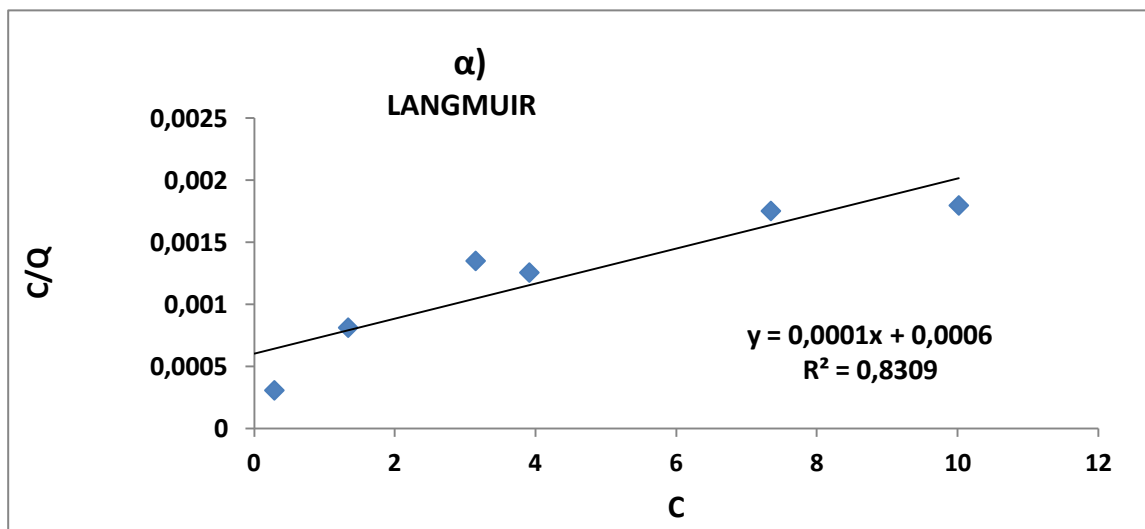
αντίστοιχα με τη χρήση σιφωνίου, στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο στους 20°C για ανακίνηση για 24 ώρες. Την επόμενη τα φιαλίδια διηθήθηκαν το καθένα σε άλλο φιαλίδιο με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Στο διήθημα που προέκυψε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cr με ατομική απορρόφηση με φλόγα. Το ποσό Cr που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από την διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης στο διάλυμα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία, στους 20°C και σε τρεις επαναλήψεις.

2.5 Πείραμα κινητικής προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από ενεργοποιημένο με 3N HCL και 4N H₂SO₄ δενδρολίβανο και θυμάρι και ακατέργαστο δενδρολίβανο και θυμάρι.

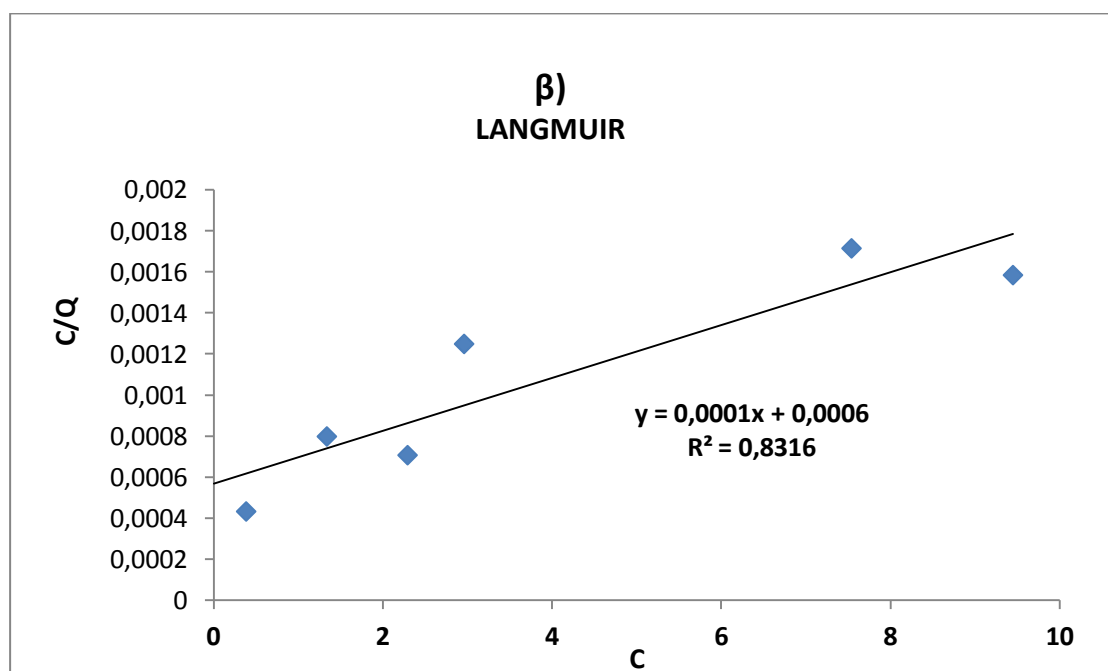
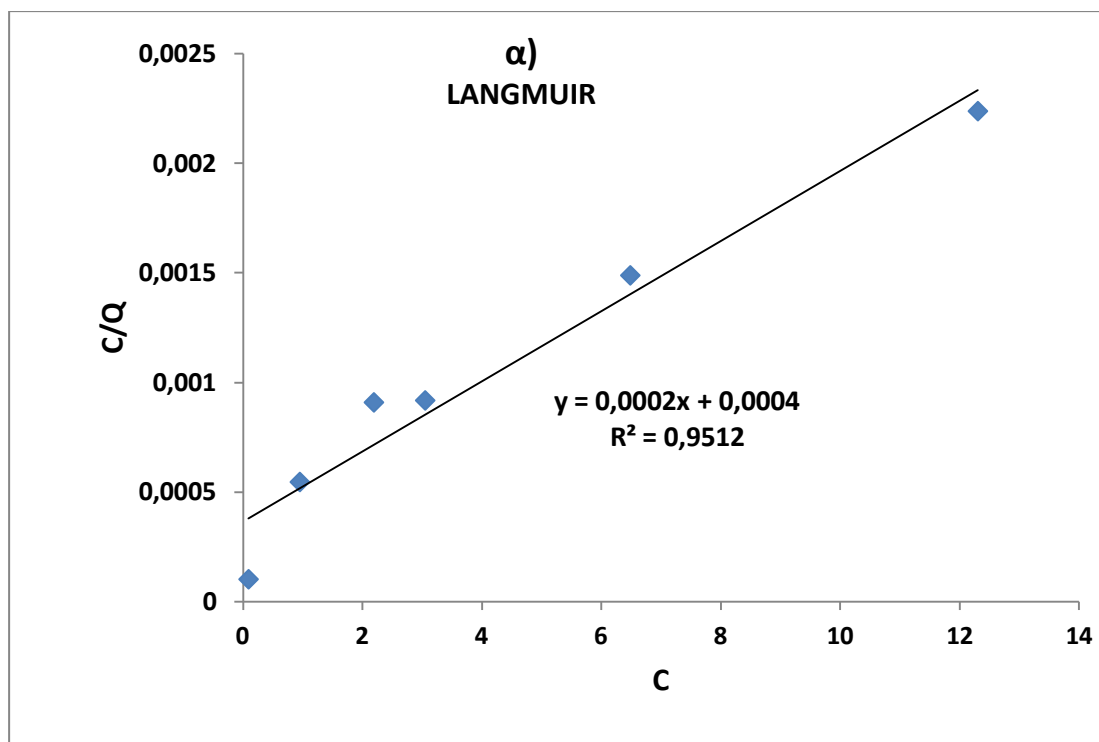
Σε πλαστικά φιαλίδια φάλλον των 50ml προστέθηκαν 0,1 g προσροφητικού υλικού (ενεργοποιημένο με 3N HCL και 4N H₂SO₄ δενδρολίβανο και θυμάρι και ακατέργαστο δενδρολίβανο και θυμάρι) και 20 ml Cr⁺⁶ σε συγκέντρωση 20 ppm. Στην συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ανακινητήρα. Τα δείγματα αφέθηκαν σε συνεχή ανακίνηση και ανά τακτά χρονικά διαστήματα (10, 30, 50, 75, 120, 180 λεπτά) απομακρύνονταν το αντίστοιχο δείγμα. Ακολούθησε διήθηση το καθενός σε άλλο φιαλίδιο με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Στο διήθημα που προέκυψε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cr⁺⁶ με ατομική απορρόφηση με φλόγα. Το ποσό Cr⁺⁶ που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από την διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης στο διάλυμα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία, στους 20°C και σε τρεις επαναλήψεις.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

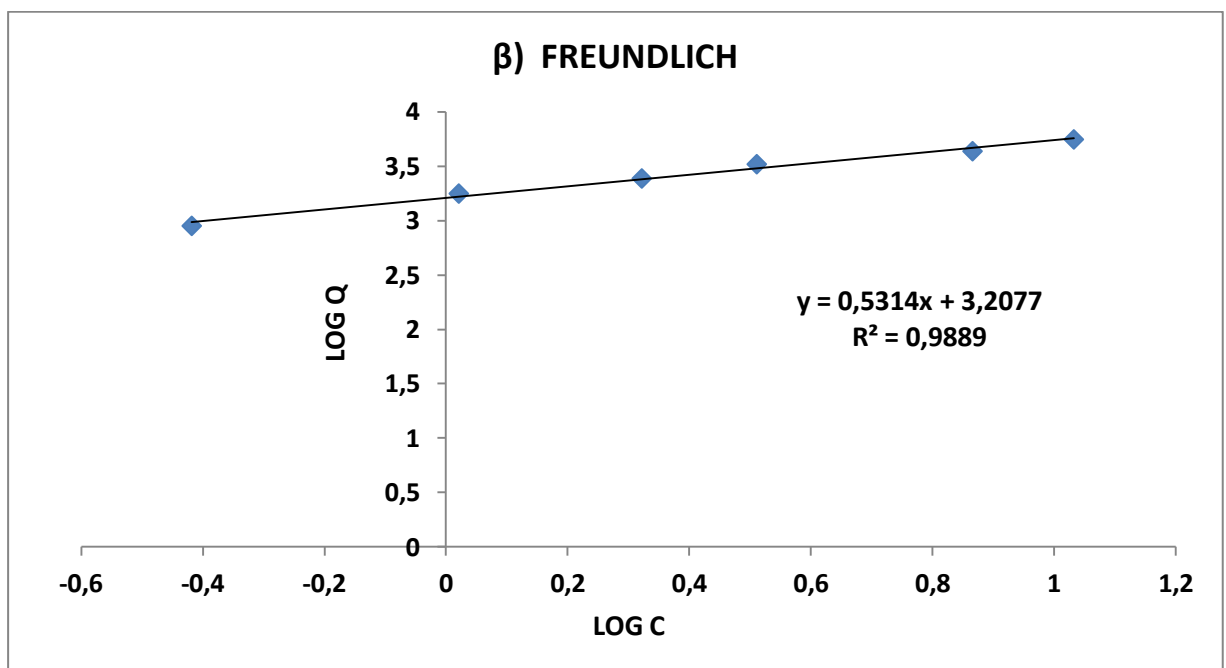
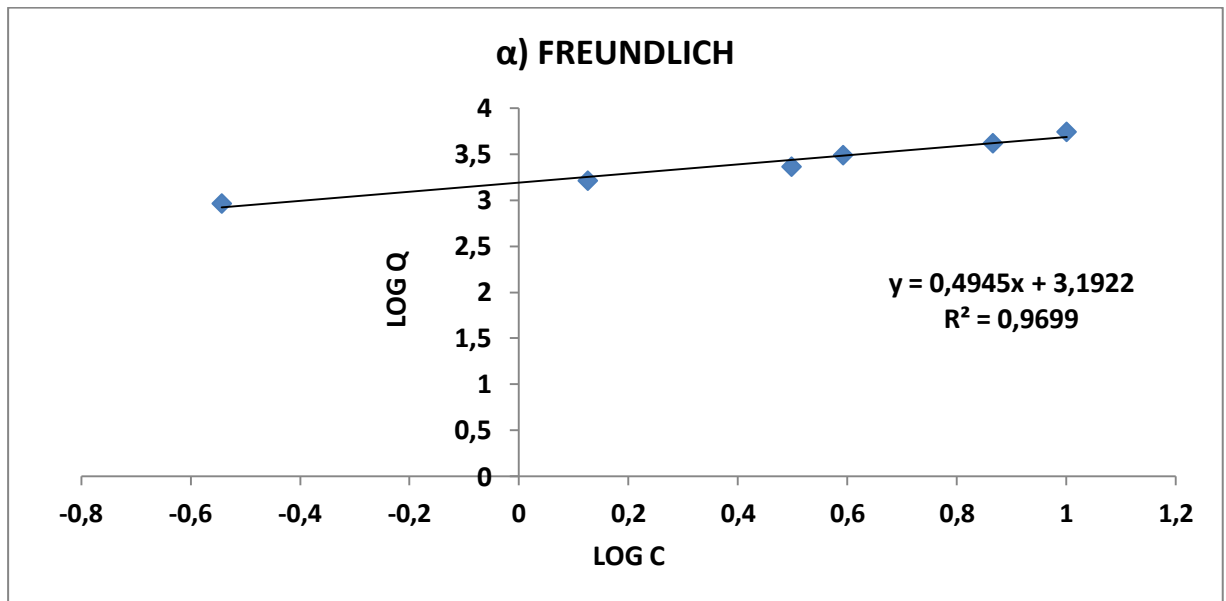
3.1 Θερμοδυναμική Χρωμίου από θυμάρι και δενδρολίβανο



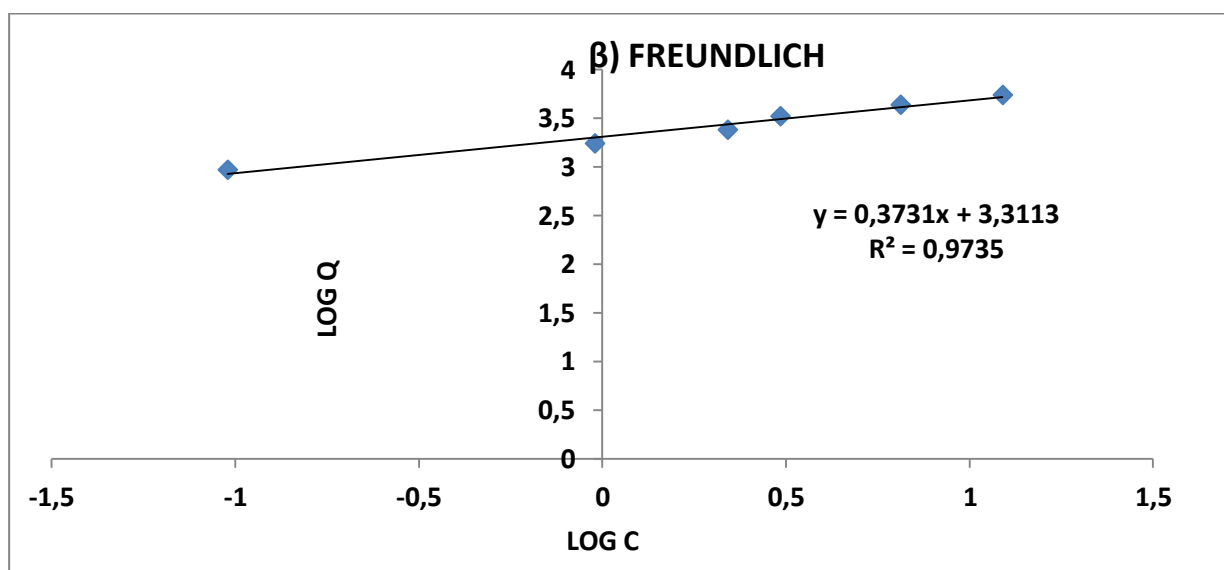
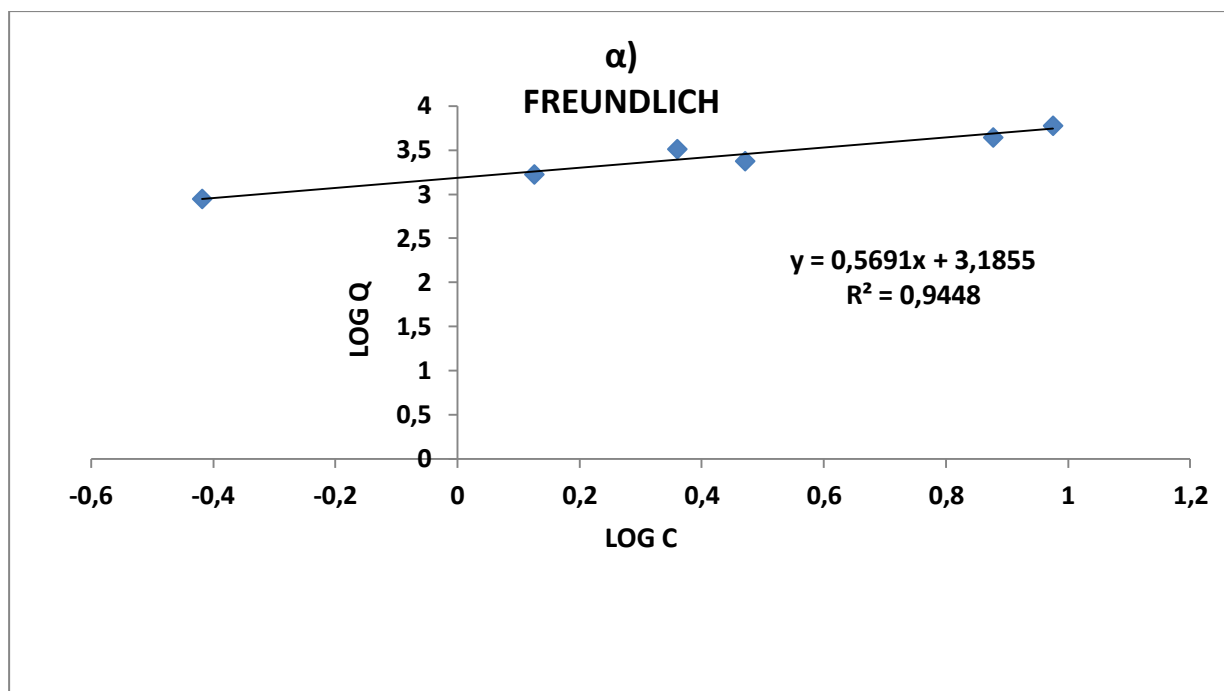
Διάγραμμα 1. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Langmuir από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL (α) και 4N H₂SO₄ (β) στους 20°C.



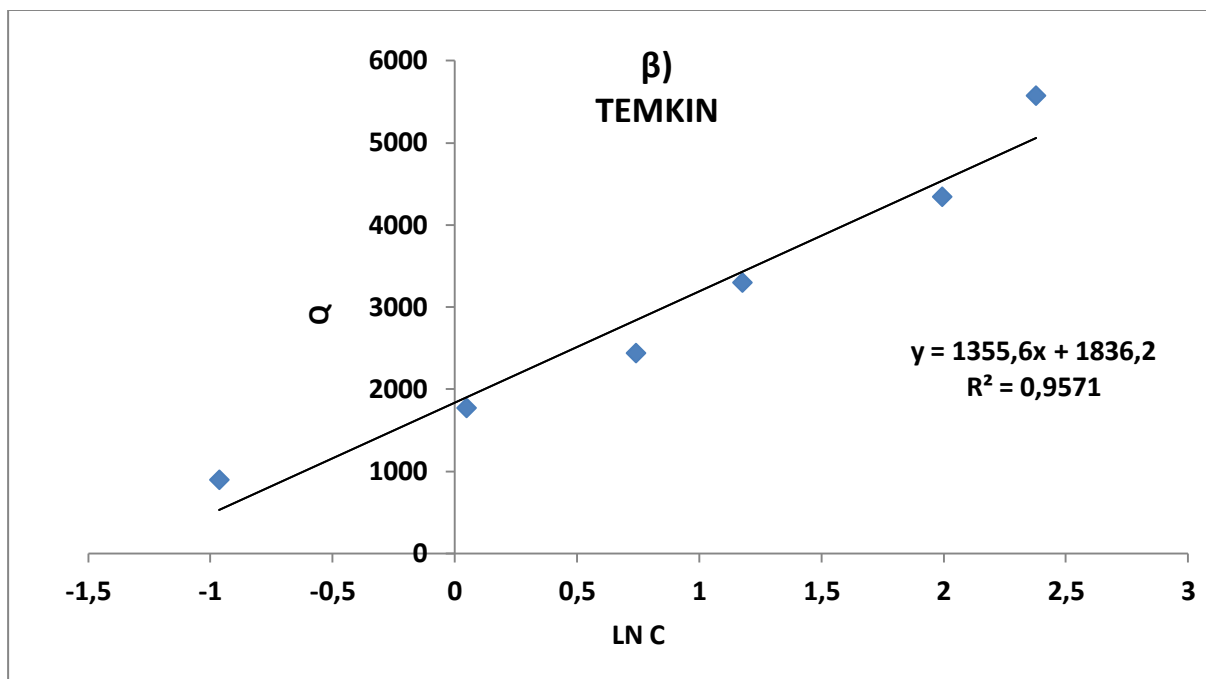
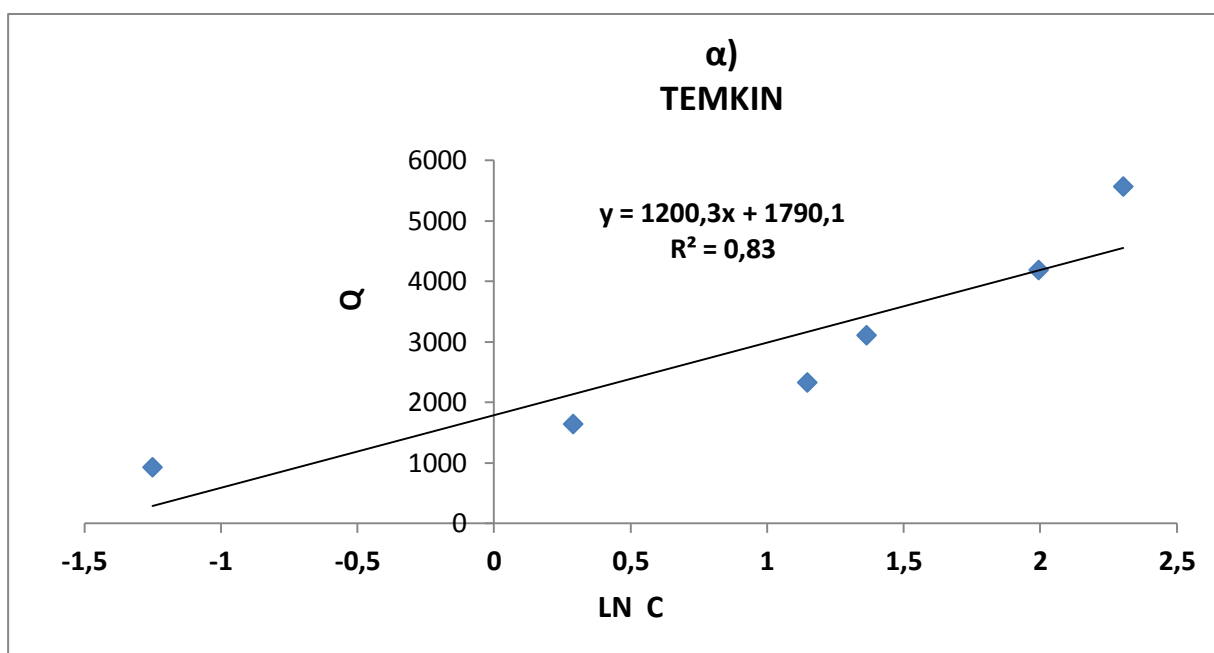
Διάγραμμα 2. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Langmuir από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 4N H₂SO₄ (α) και 3N HCL (β) στους 20°C.



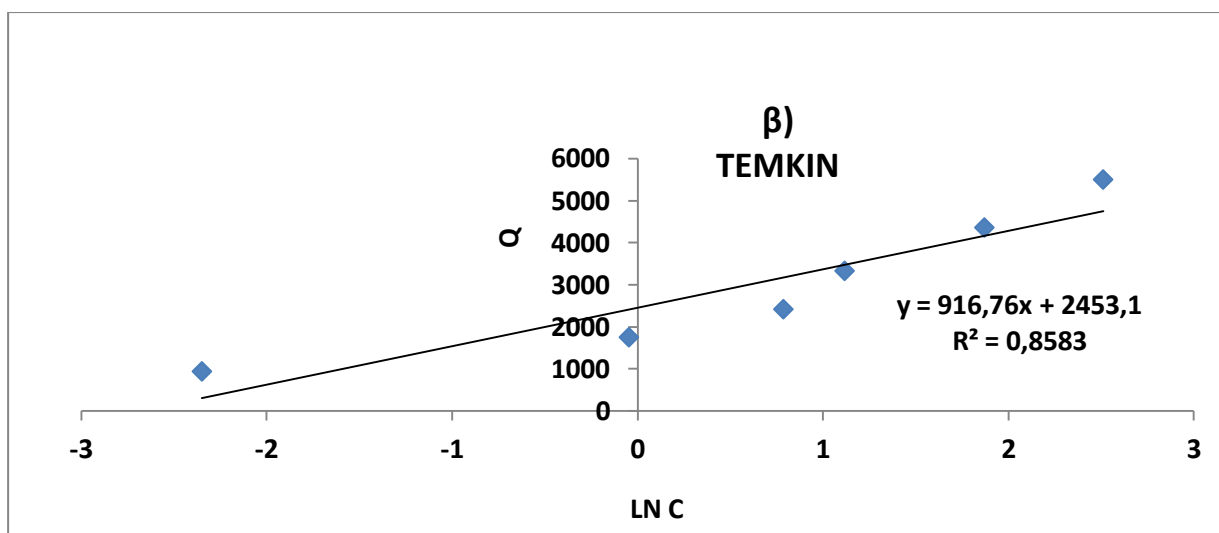
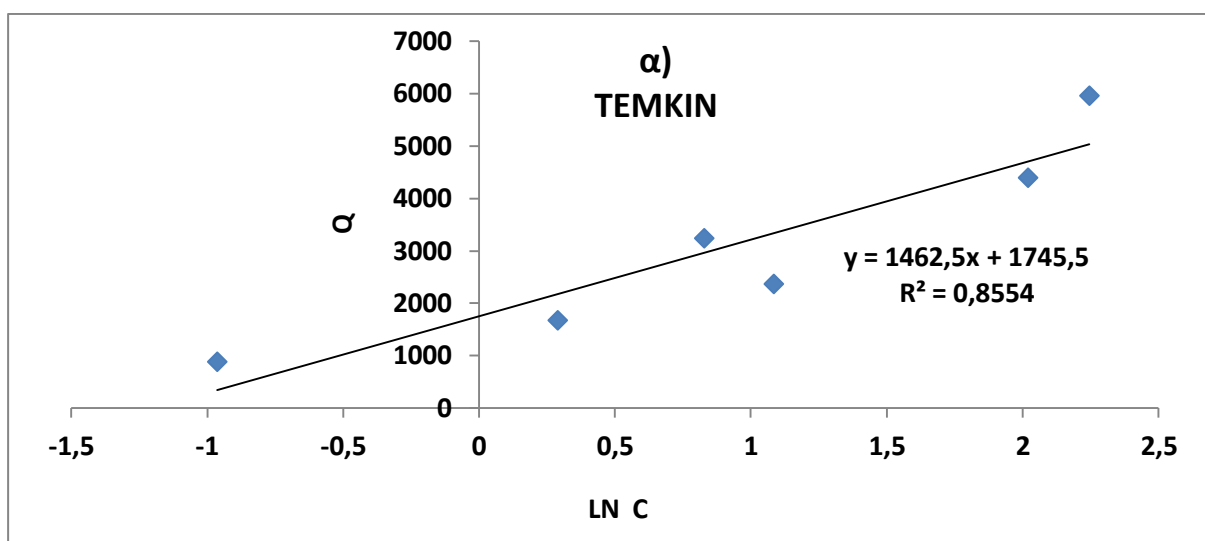
Διάγραμμα 3. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Freundlich από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL (α) και 4N H₂SO₄ (β) στους 20°C.



Διάγραμμα 4. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Freundlich από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δένδρoλίβανου με 3N HCL (α) και 4N H₂SO₄ (β) στους 20°C



Διάγραμμα 5. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Temkin από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL (α) και 4N H₂SO₄ (β) στους 20°C



Διάγραμμα 6. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Temkin από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 3N HCL (α) και 4N H₂SO₄ (β) στους 20°C

Πίνακας I. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου των ισοθέρμων Langmuir από θυμάρι και δενδρολίβανο στους 20 °C.

ΥΛΙΚΑ	LANGMUIR			
	R ²	QMAX	K	RL
Θυμάρι 3N HCL	0,8309	10000	0,1667	0,0466
Θυμάρι 4N H2SO4	0,8316	10000	0,2	0,0515
Δενδρολίβανο 3N HCL	0,9706	10000	0,1667	0,0054
Δενδρολίβανο 4N H2SO4	0,9512	5000	0,5	0,3158

Πίνακας II. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου των ισοθέρμων Freundlich και Temkin από θυμάρι και δενδρολίβανο στους 20 °C.

ΥΛΙΚΑ	FREUNDLICH			TEMKIN	
	R ²	logA	β	R ²	a
Θυμάρι 3N HCL	0,9699	3,1922	0,4945	0,83	11790
Θυμάρι 4NH2SO4	0,9889	3,2077	0,5314	0,9571	1836,2
Δενδρολίβανο 3N HCL	0,9448	3,1855	0,5691	0,8554	1745,5
Δενδρολίβανο 4NH2SO4	0,9735	3,3113	0,3731	0,8583	2453,1

Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²) των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα LANGMUIR , FREUNDLICH και TEMKIN (Διαγράμματα 1 έως 6 και τους πίνακες I και II) την καλύτερη προσαρμογή της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL έχει η FREUNDLICH, ακολουθεί η LANGMUIR και η

TEMKIN. Ενώ με 4N H₂SO₄ έχει η FREUNDLICH ακολουθεί η TEMKIN και η LANGMUIR.

Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή προσαρμοστικότητας (συσχέτισης) (R^2) των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα LANGMUIR, FREUNDLICH και TEMKIN την καλύτερη προσαρμογή της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 3N HCL έχει η LANGMUIR και ακολουθεί η FREUNDLICH και η TEMKIN. Ενώ με 4N H₂SO₄ έχει η FREUNDLICH ακολουθεί η LANGMUIR και μετά η TEMKIN.

Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμος Freundlich σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Η εξίσωση Freundlich είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια. Με βάση την τιμή του $\beta < 1$ (πίνακας II) η ισόθερμος Freundlich είναι ευνοϊκή. Ο όρος $\log A$ υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους $\log A$ και β προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμησης.

Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη Langmuir, υπολογίζετε και ο αδιάστατος συντελεστής R_L . Από τις τιμές του αδιάστατου συντελεστή $R_L < 1$, της ισόθερμης Langmuir του πίνακα I διαπιστώνεται ότι η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir. Μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση (Veith and Sposito, 1977).

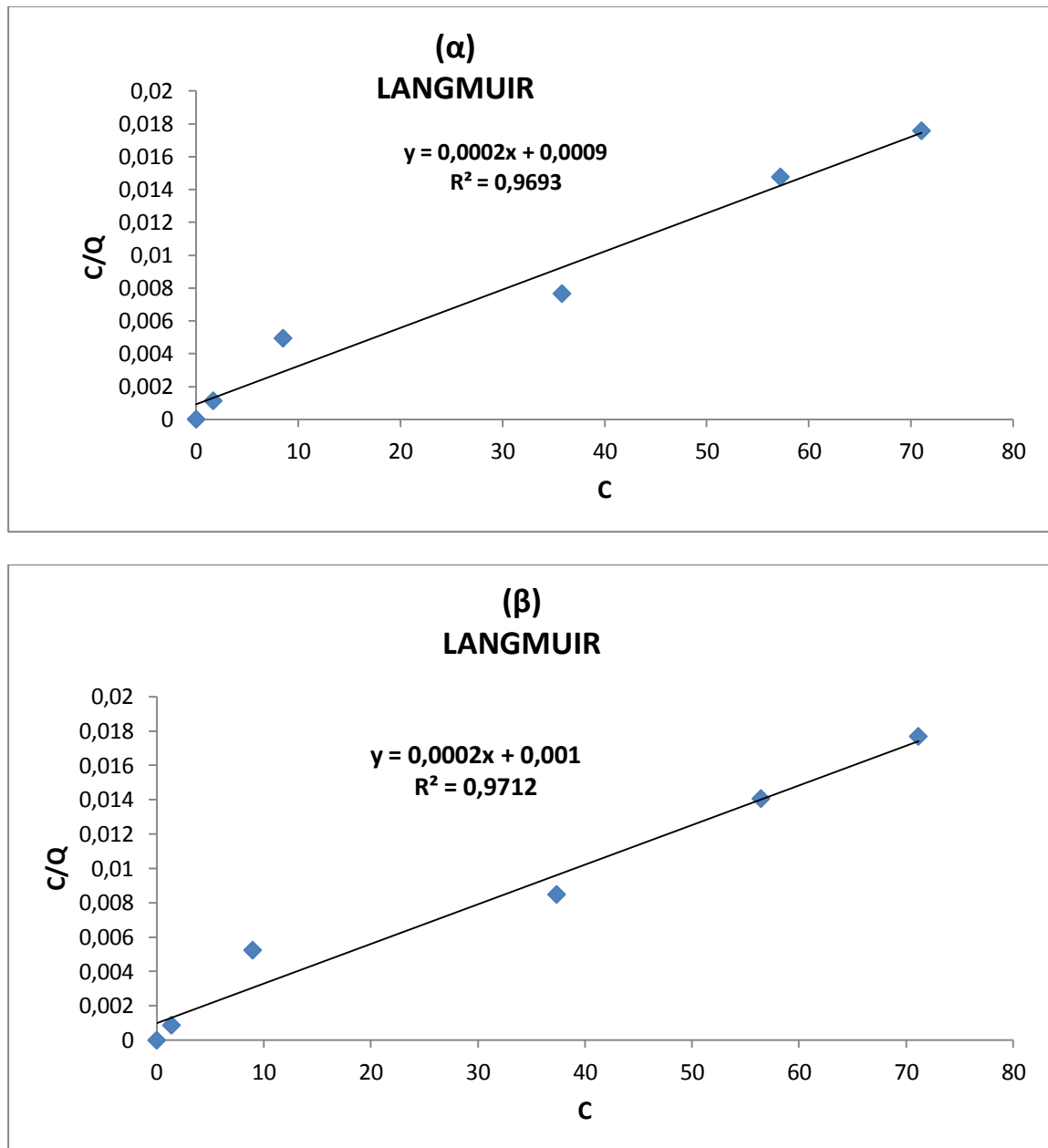
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου είναι πολυστρωματική από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων.

Από τις τιμές της μέγιστης προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού (3N HCL, 4N H₂SO₄) και δενδρολίβανου (3N HCL) προκύπτει ότι είναι ίδια (10000mg/kg υλικού), ενώ από την επιφάνεια του δενδρολίβανου (4N H₂SO₄) είναι η μισή (5000 mg/kg υλικού)

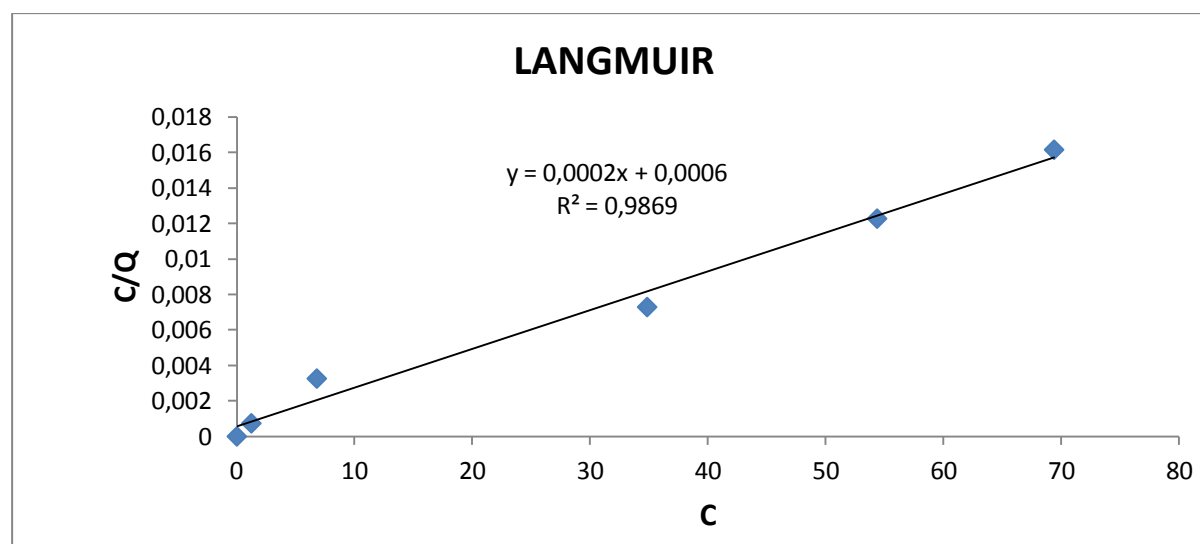
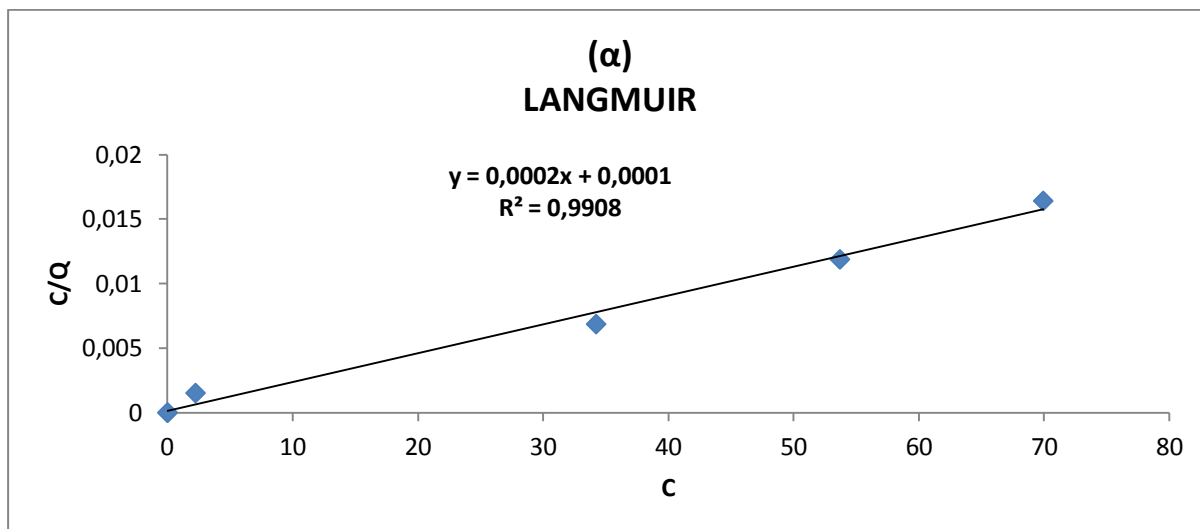
Επομένως για την απορρύπανση των υδάτων από το εξασθενές χρώμιο προτείνεται η χρήση του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου με 3N HCL λόγω χαμηλότερου κόστους από αυτού του 4N H₂SO₄.

Τέλος από τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου προέκυψε ότι δεν υπήρξε καθόλου προσρόφηση.

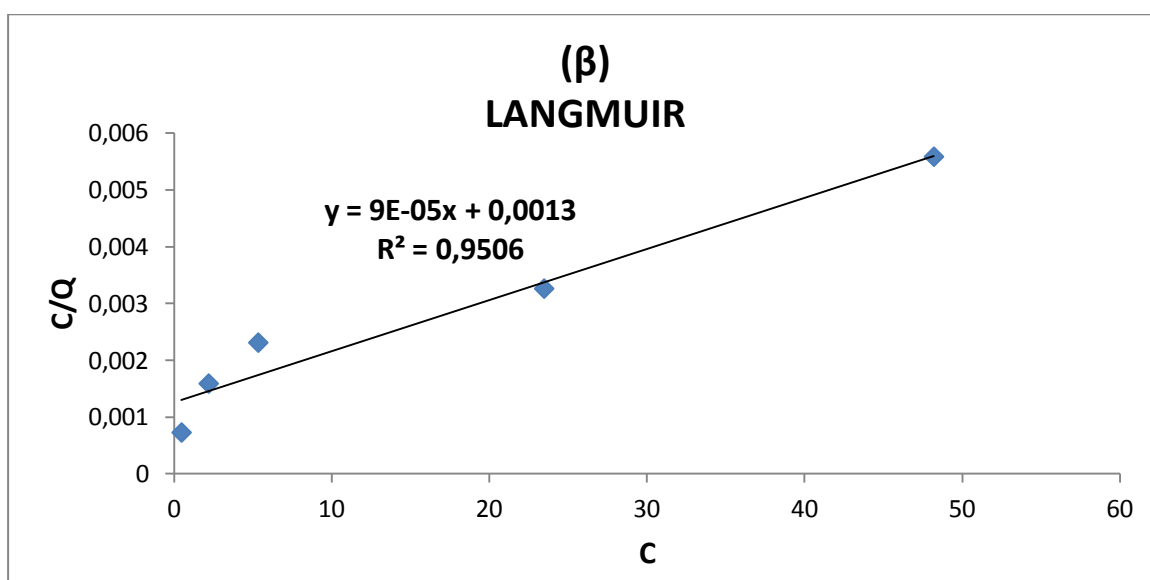
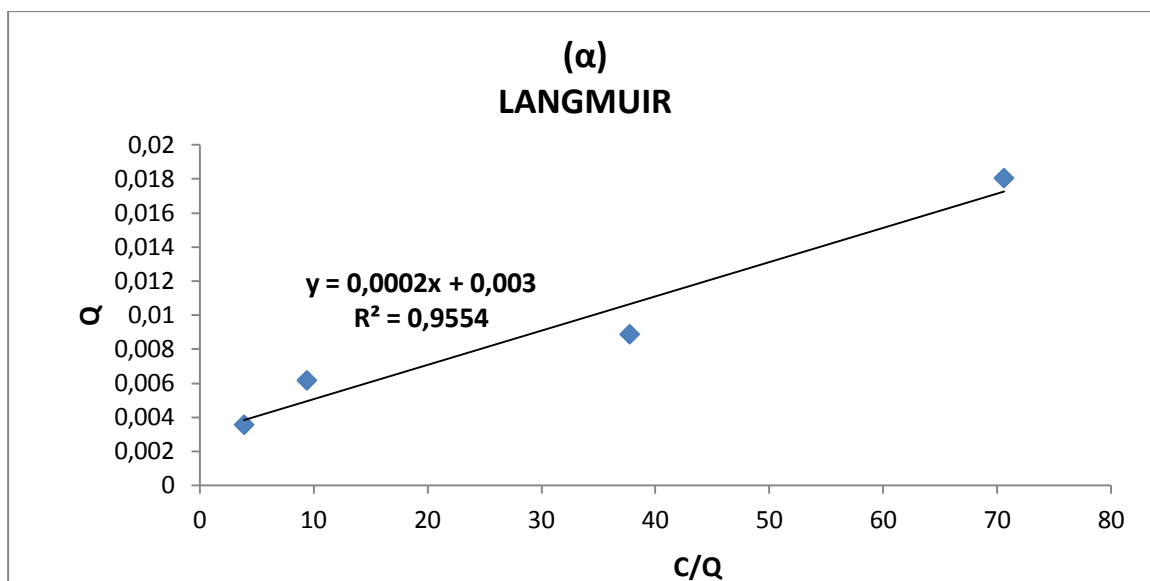
3.2 Θερμοδυναμική Μαγγανίου από θυμάρι και δενδρολίβανο



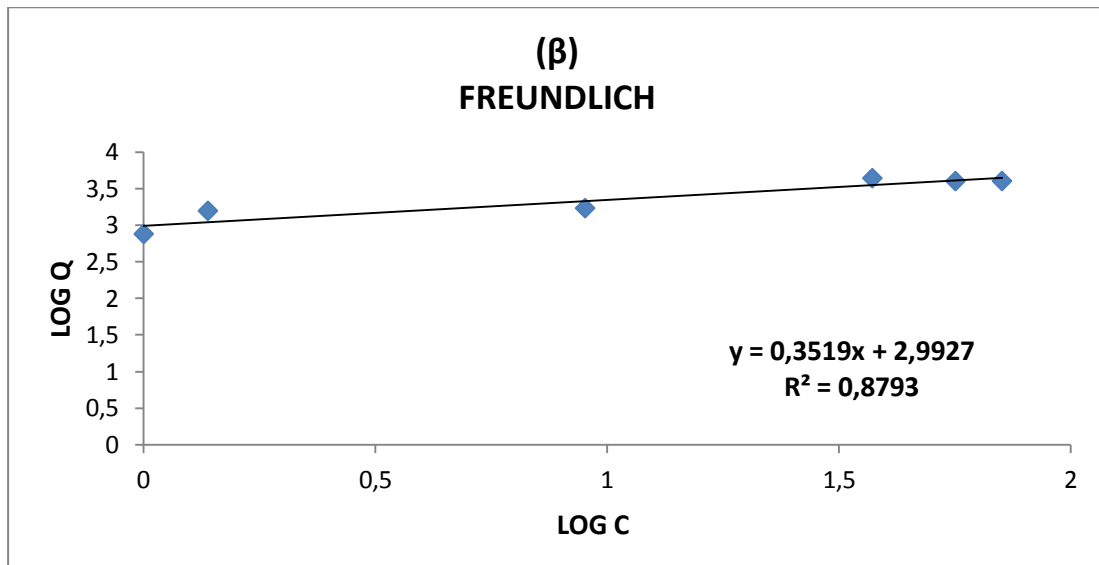
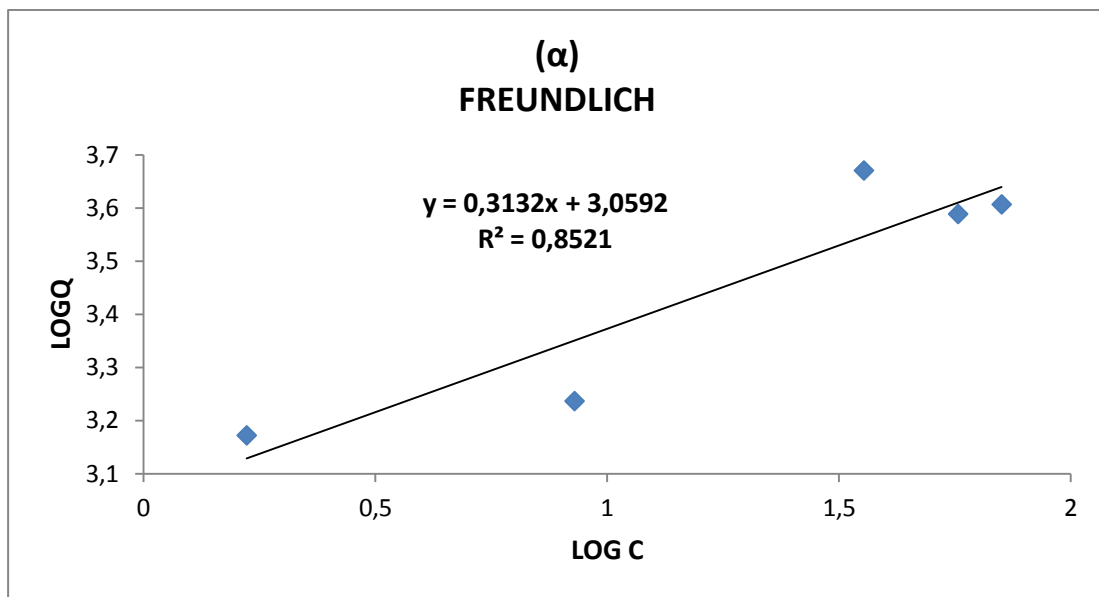
Διάγραμμα 7. Η προσρόφηση του μαγγανίου της ισόθερμης Langmuir από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL (α) και 4N H₂SO₄ (β) στους 20°C.



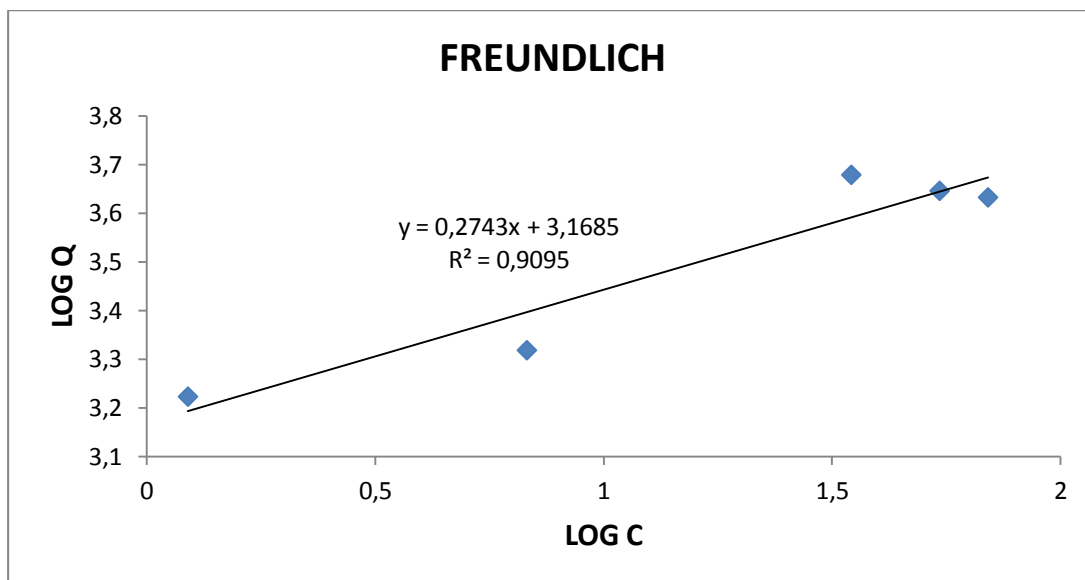
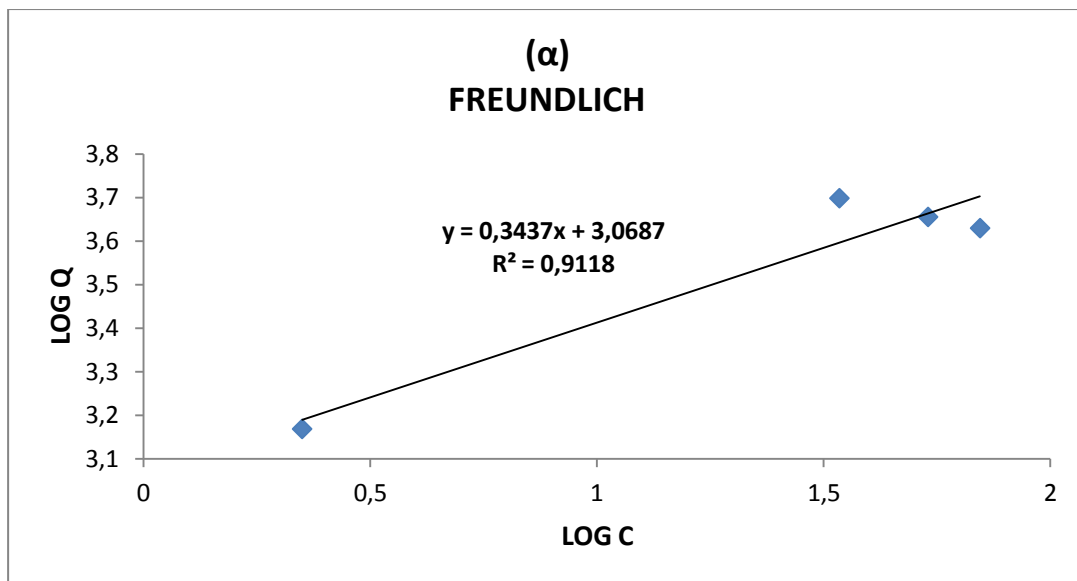
Διάγραμμα 8. Η προσρόφηση του μαγγανίου της ισόθερμης Langmuir από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 4N H₂SO₄ (α) και 3N HCL (β) στους 20°C



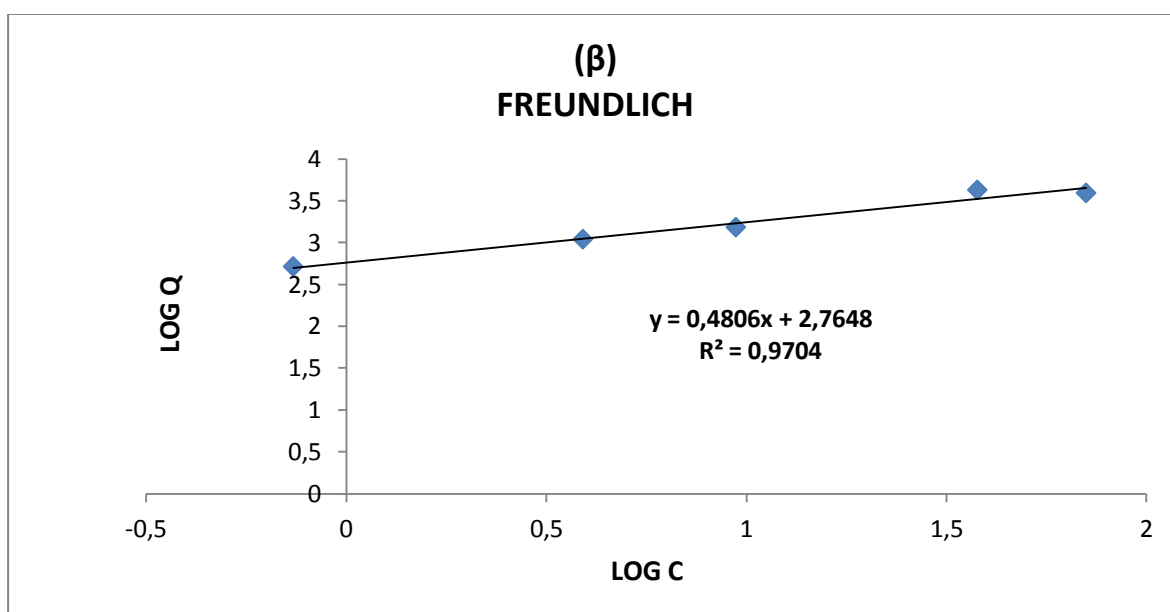
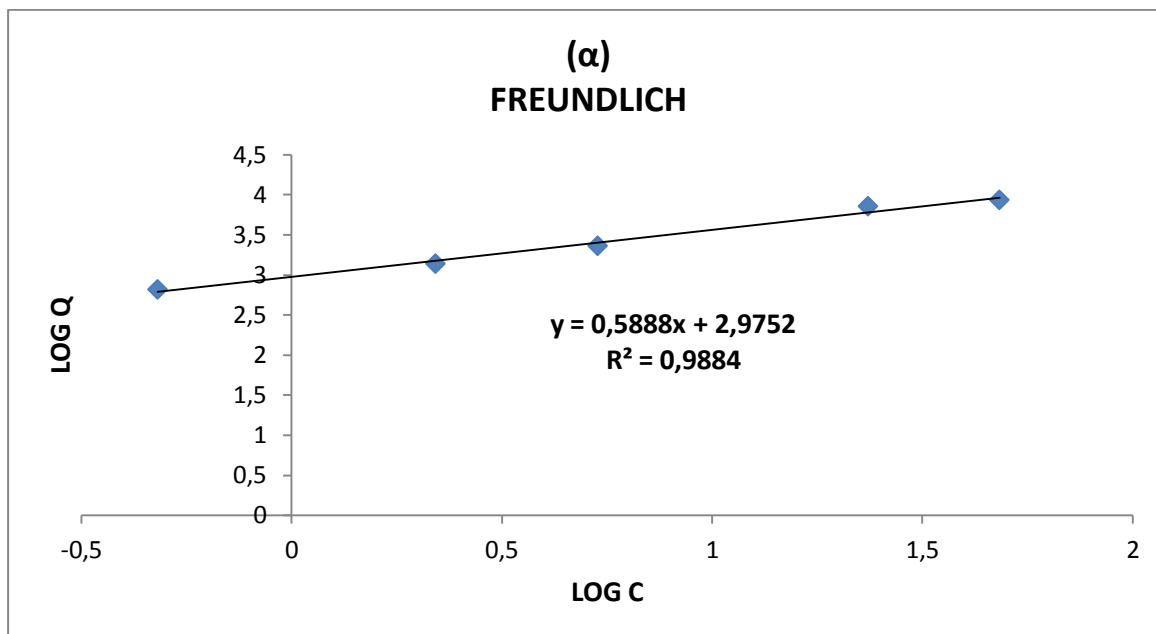
Διάγραμμα 9. Η προσρόφηση του μαγγανίου της ισόθερμης Langmuir από την επιφάνεια του (α) δένδρολίβανου και (β) θυμαριού στους 20°C



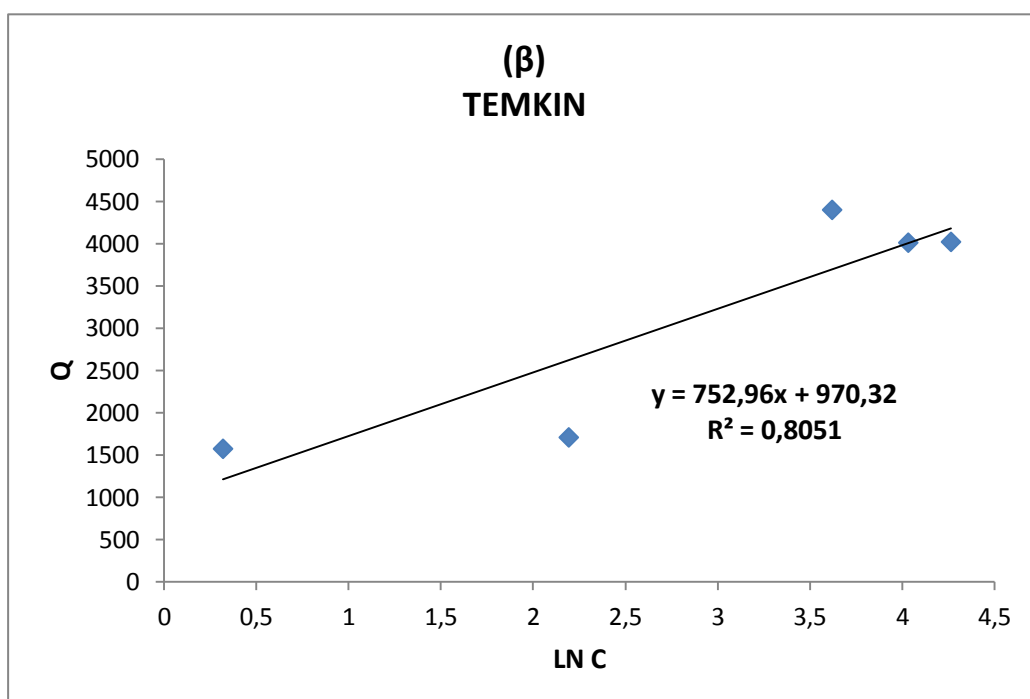
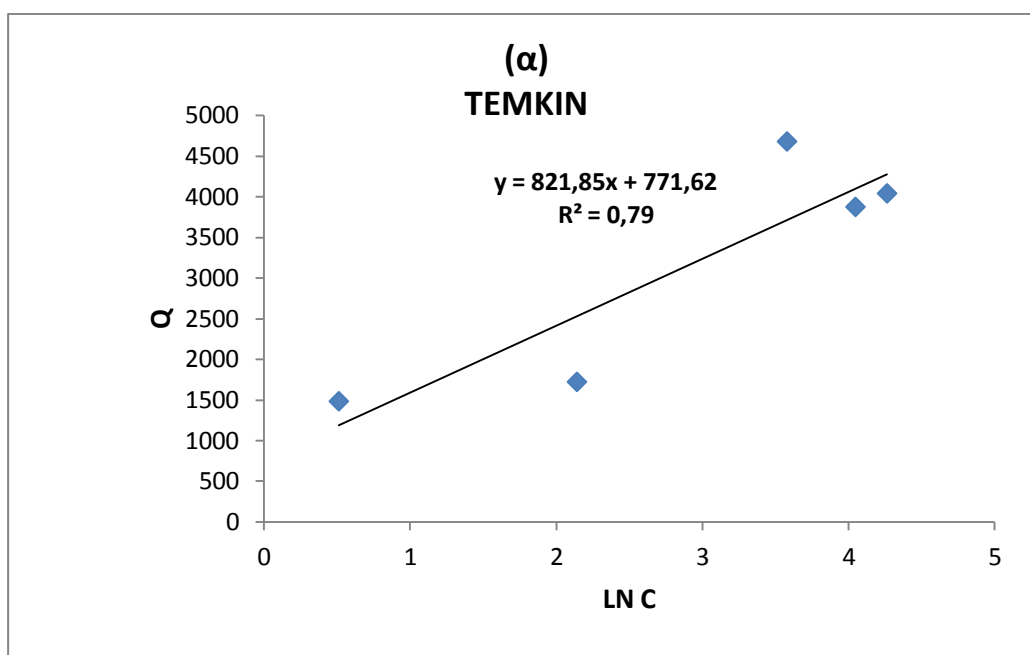
Διάγραμμα 10. Η προσρόφηση του μαγγανίου της ισόθερμης Freundlich από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL (α) και 4N H₂SO₄ (β) στους 20°C.



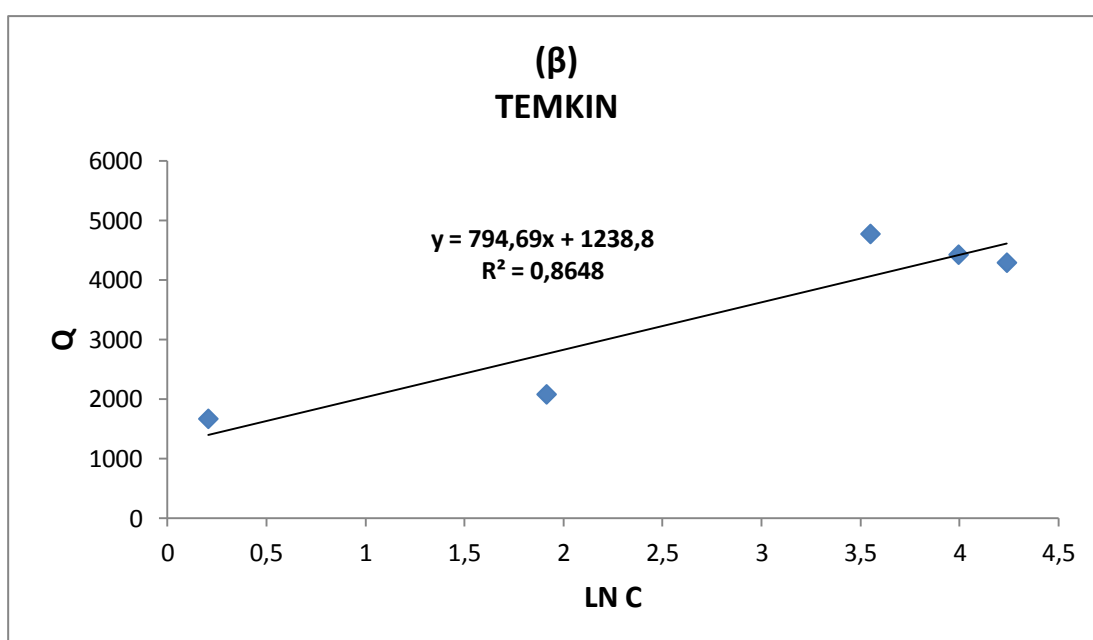
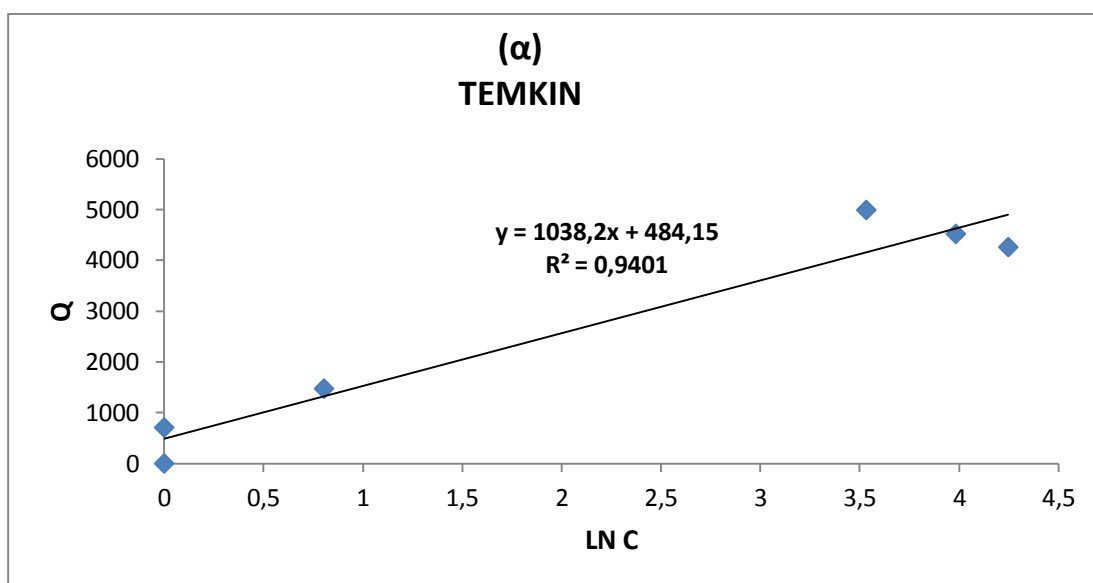
Διάγραμμα 11. Η προσρόφηση του μαγγανίου της ισόθερμης Freundlich από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 4N H₂SO₄ (α) και 3N HCL (β) στους 20°C



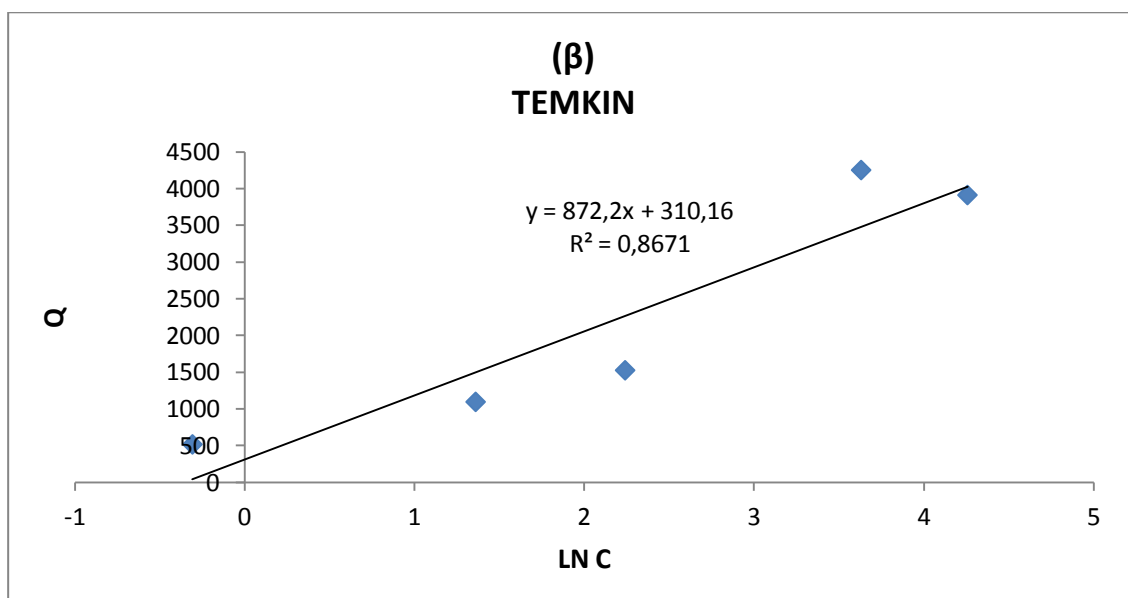
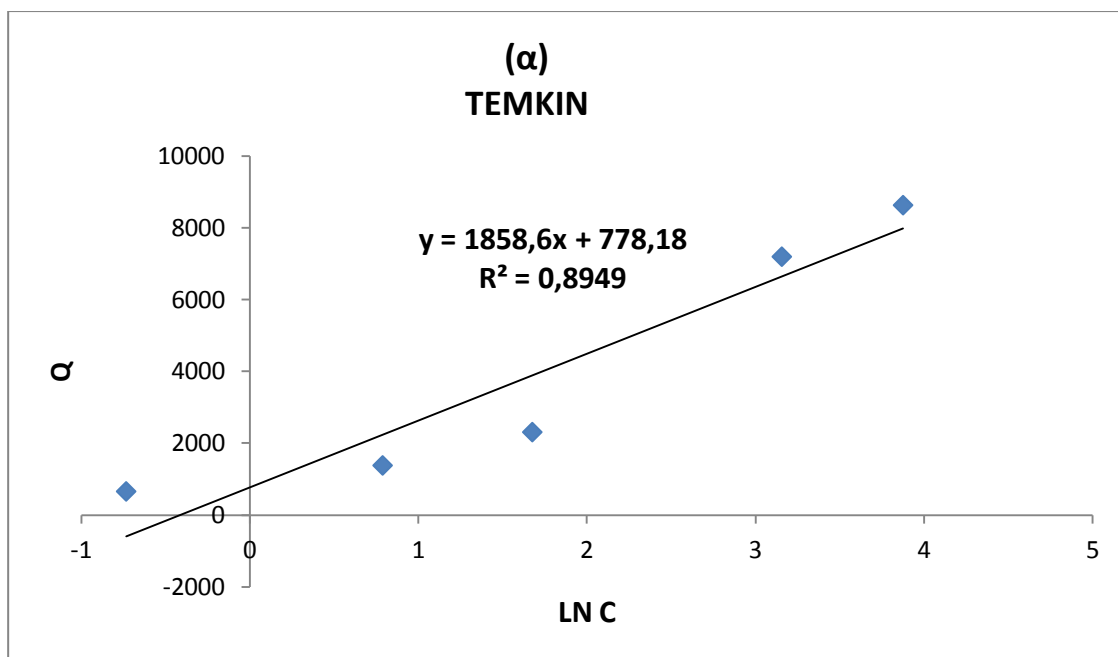
Διάγραμμα 12. Η προσρόφηση του μαγγανίου της ισόθερμης Freundlich από την επιφάνεια του δενδρολίβανου (α) και θυμαριού (β) στους 20°C



Διάγραμμα 13. Η προσρόφηση του μαγγανίου της ισόθερμης Temkin από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL (α) και 4N H₂SO₄ (β) στους 20°C



Διάγραμμα 14. Η προσρόφηση του μαγγανίου της ισόθερμης Temkin από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου 4N H₂SO₄ (α) και με 3N HCL (β) στους 20°C



Διάγραμμα 15. Η προσρόφηση του μαγγανίου της ισόθερμης Temkin από την επιφάνεια του δένδρολίβανου (α) και θυμαριού (β) στους 20°C

Πίνακας III. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης του Mn των ισοθέμων Langmuir από θυμάρι και δενδρολίβανο στους 20 °C.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Mn ΑΠΟ ΘΥΜΑΡΙ ΚΑΙ ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ

ΥΛΙΚΑ	R ²	Mn LANGMUIR		
		Q _{max}	K	RL
ΘΥΜΑΡΙ 3N HCL	0,9693	5000	0,222	0,046
ΘΥΜΑΡΙ 4N H ₂ SO ₄	0,9712	5000	0,220	0,051
ΔΕΑΝΔΡΟΛΙΒΟ 4NH ₂ SO ₄	0,9908	5000	2,000	0,005
ΔΕΝΛΥΒΑΝ3N HCL	0,9908	5000	2,000	0,032
ΔΕΝΔΡΟΛΙ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ	0,9506	11111,1	0,069	0,135
ΘΥΜΑΡΙ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ	0,9554	5000	0,066	0,141

Πίνακας IV. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης του Mn των ισοθέμων Freundlich και Temkin από θυμάρι και δενδρολίβανο στους 20 °C.

ΥΛΙΚΑ	R ²	Mn FREUNDLICH			TEMKIN	
		logA	β	R ²	a	b
ΘΥΜΑΡΙ 3N HCL	0,8521	3,0592	0,3132	0,79	771,6	821,85
ΘΥΜΑΡΙ 4N H ₂ SO ₄	0,8793	2,9927	0,3519	0,8051	970,32	752,9
ΔΕΑΝΔΡΟΛΙΒΟ 4NH ₂ SO ₄	0,9118	3,0687	0,3437	0,9401	484,15	1038,2
ΔΕΝΛΥΒΑΝ3N HCL	0,9095	3,1685	0,2743	0,8648	1238,8	794,69
ΔΕΝΔΡΟΛΙ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ	0,9884	2,9752	0,5888	0,8949	778,18	1858,6
ΘΥΜΑΡΙ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ	0,9704	2,7648	0,4806	0,8671	310,16	872,2

Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²) των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα LANGMUIR , FREUNDLICH και TEMKIN (Διαγράμματα 7 έως 15 και τους πίνακες III και IV) την καλύτερη προσαρμογή της προσρόφησης του Mn από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL και 4N H₂SO₄ έχει η LANGMUIR, ακολουθεί η FREUNDLICH και η TEMKIN..

Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα LANGMUIR , FREUNDLICH και TEMKIN την καλύτερη προσαρμογή της προσρόφησης του Mn από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 3N HCL έχει η LANGMUIR και ακολουθεί η FREUNDLICH και η TEMKIN. Ενώ με 4N H₂SO₄ έχει η LANGMUIR ακολουθεί η TEMKIN και μετά η FREUNDLICH.

Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα LANGMUIR , FREUNDLICH και TEMKIN την καλύτερη προσαρμογή της προσρόφησης του Mn από την επιφάνεια του ακατέργαστου δενδρολίβανου και ακατέργαστου θυμαριού έχει η FREUNDLICH και ακολουθεί η LANGMUIR και η TEMKIN.

Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμος Freundlich σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Η εξίσωση Freundlich είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια. Με βάση την τιμή του $\beta < 1$ (πίνακας II) η ισόθερμος Freundlich είναι ευνοϊκή, Ο όρος $\log A$ υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Από τον πίνακα IV προκύπτει ότι η μεγαλύτερη ενέργεια προσρόφησης του Mn ακολουθεί την σειρά ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ 3N HCL , ΔΕΑΝΔΡΟΛΙΒΟ 4N H₂SO₄, ΘΥΜΑΡΙ 3N HCL, ΘΥΜΑΡΙ 4N H₂SO₄, ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ, ΘΥΜΑΡΙ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ.

Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους $\log A$ και β προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης.

Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη Langmuir, υπολογίζετε και ο αδιάστατος συντελεστής R_L : Από τις τιμές του αδιάστατου συντελεστή $R_L < 1$, της ισόθερμης Langmuir του πίνακα III διαπιστώνεται ότι η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir. Μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση (Veith and Sposito, 1977).

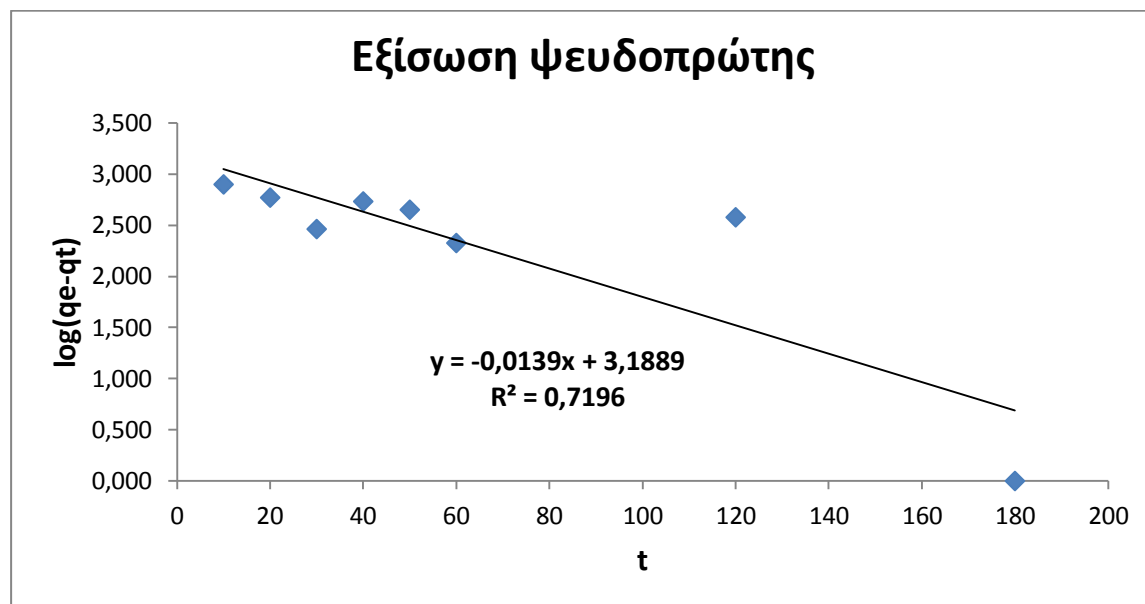
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η προσρόφηση του Mn από την επιφάνεια του ακατέργαστου και ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου είναι πολυστρωματική από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων.

Από τις τιμές της μέγιστης προσρόφησης του Mn (Πίνακας III) από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού (3N HCL, 4N H₂SO₄) , δενδρολίβανου (3N HCL, 4N H₂SO₄) και ακατέργαστου θυμαριού προκύπτει ότι είναι ίδιες (5000mgMn/kg υλικού), ενώ από την επιφάνεια του ακατέργαστου δενδρολίβανου είναι 11111 mg/kg υλικού

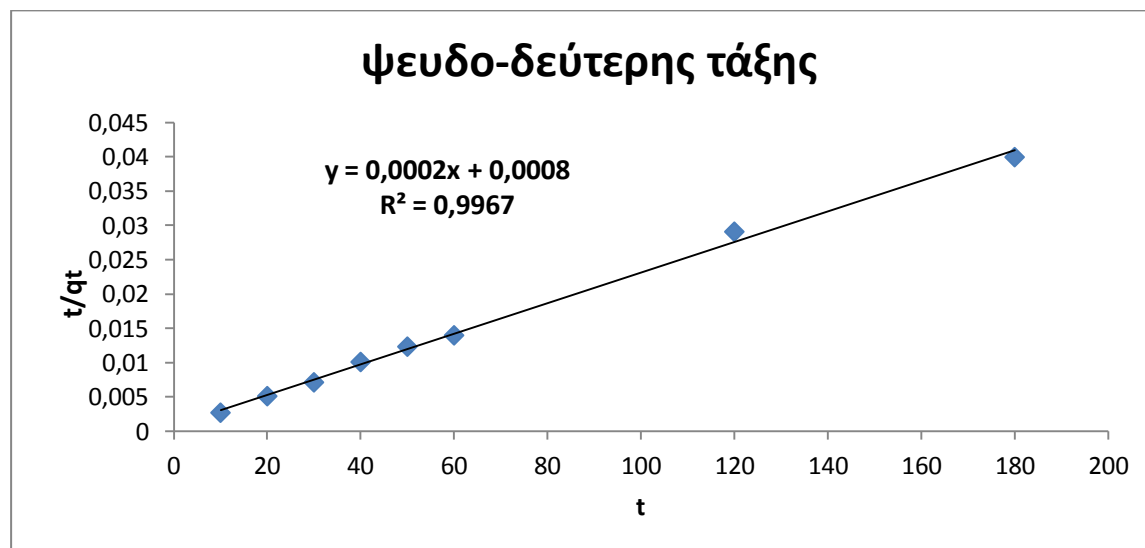
Επομένως για την απορρόπηση των υδάτων από το Μn προτείνεται η χρήση του ακατέργαστου δενδρολίβανου λόγω του χαμηλότερου κόστους από τα υπόλοιπα υλικά που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή..

3.3 Κινητική Μαγγανίου από θυμάρι και δενδρολίβανο

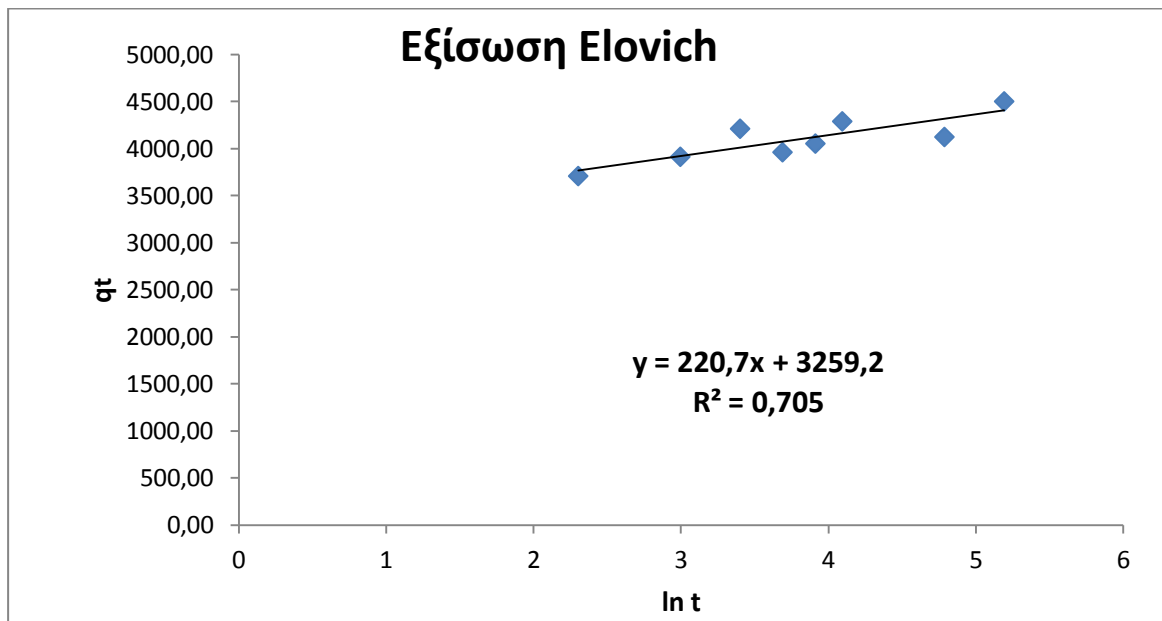
Θυμάρι 3N HCL



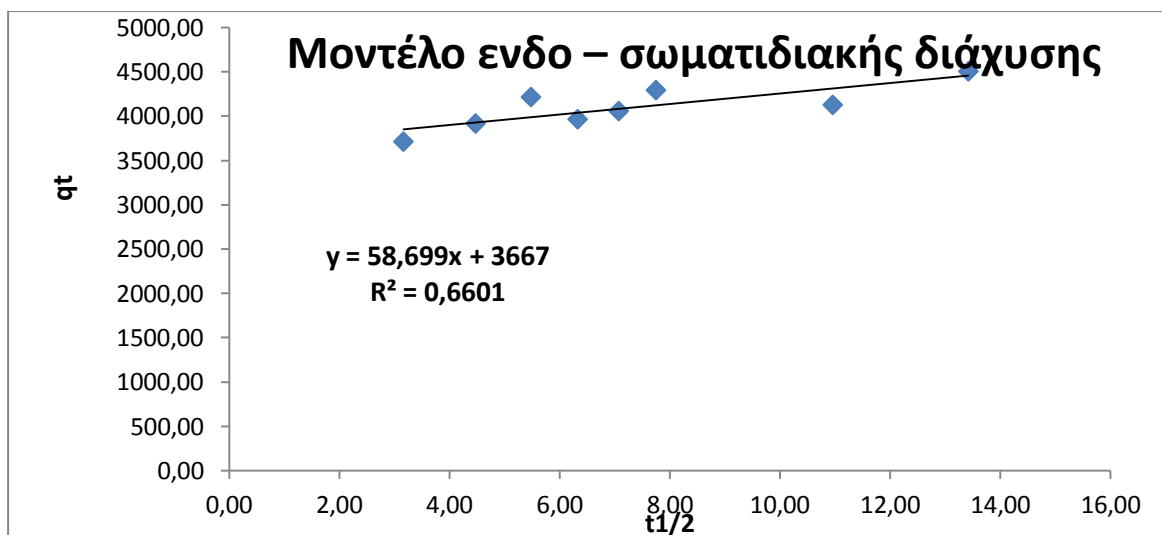
Διάγραμμα 16. Ο λογάριθμός της διαφοράς της προσρόφησης του Μn στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 3N HCL σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 17. Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας qt Μn από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 3N HCL σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 18. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Mn από ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 3N HCL σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



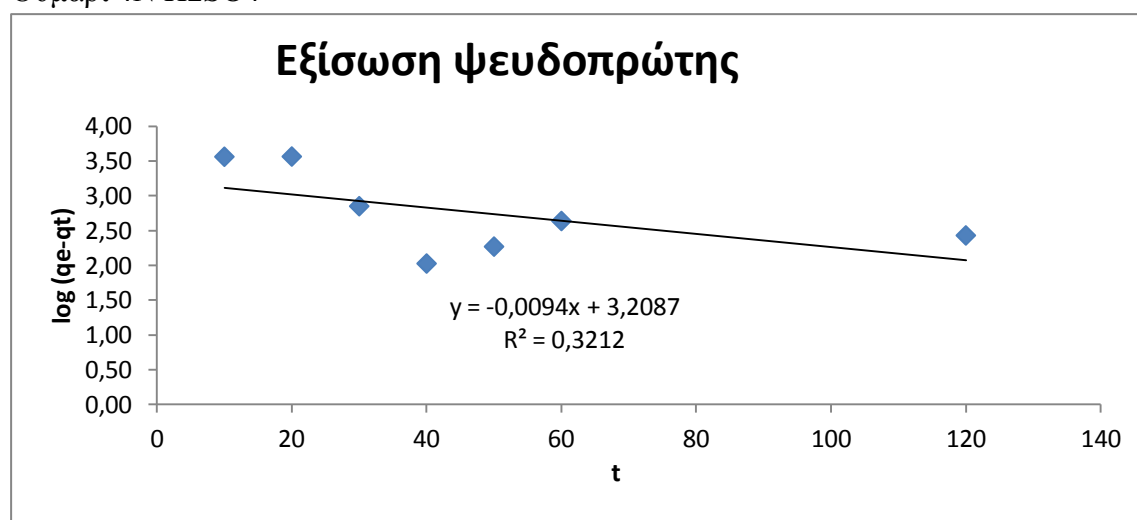
Διάγραμμα 19. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Mn από ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 3N HCL σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

Από τα διαγράμματα 16-19 προκύπτουν τα κάτωθι:

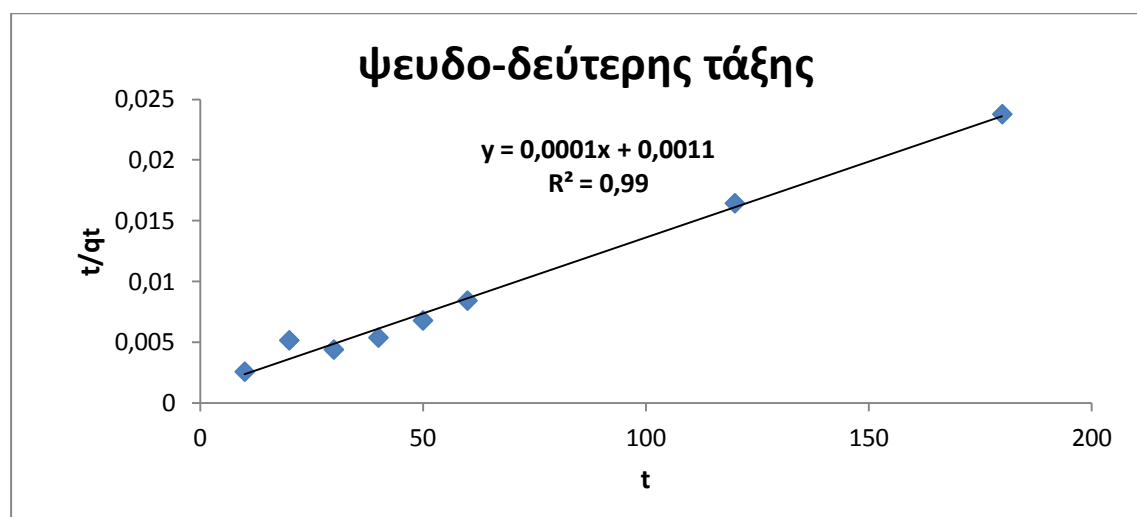
Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης του μαγγανίου από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 3N HCL με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης, ψευδο-δεύτερης, ελονίχ και μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης. Την καλύτερη προσαρμοστικότητα παρουσιάζει το μοντέλο ψευδο-δεύτερης που σημαίνει ότι ο μηχανισμός είναι η χημική δέσμευση.

Κινητική θυμάρι

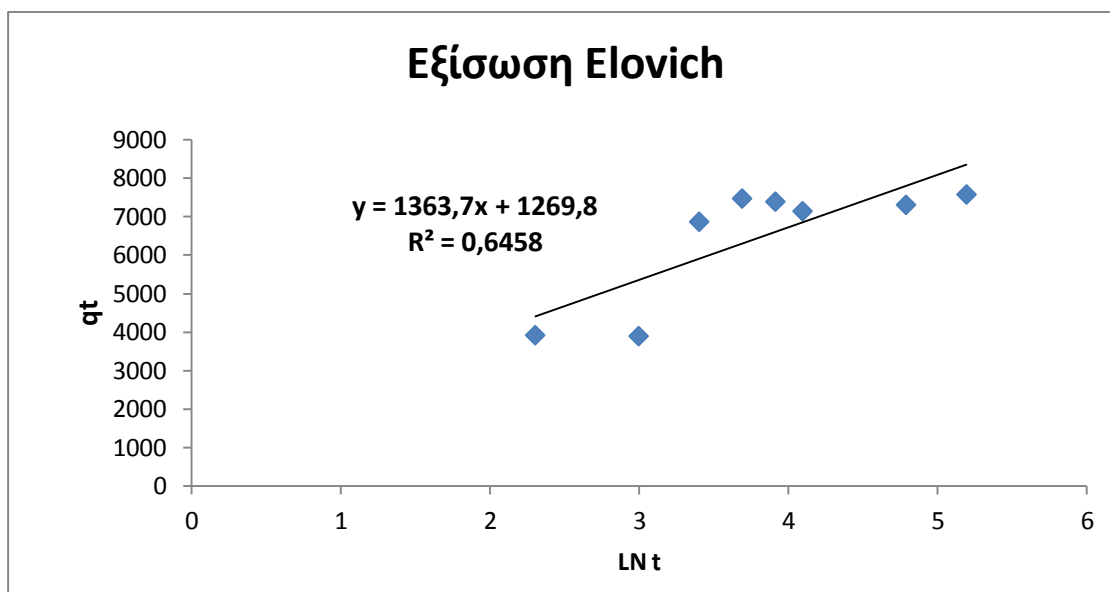
Θυμάρι 4N H₂SO₄



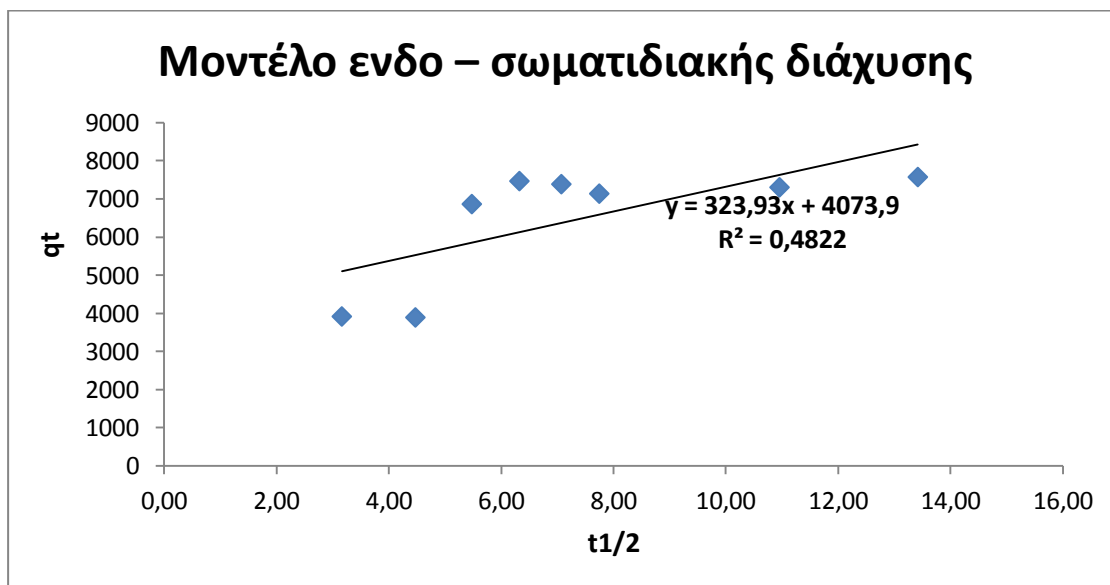
Διάγραμμα 20. Ο λογάριθμός της διαφοράς της προσρόφησης του Mn στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 4N H₂SO₄ σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 21. Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Mn από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 4N H₂SO₄ σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 22. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Mn από ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 4N H_2SO_4 σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



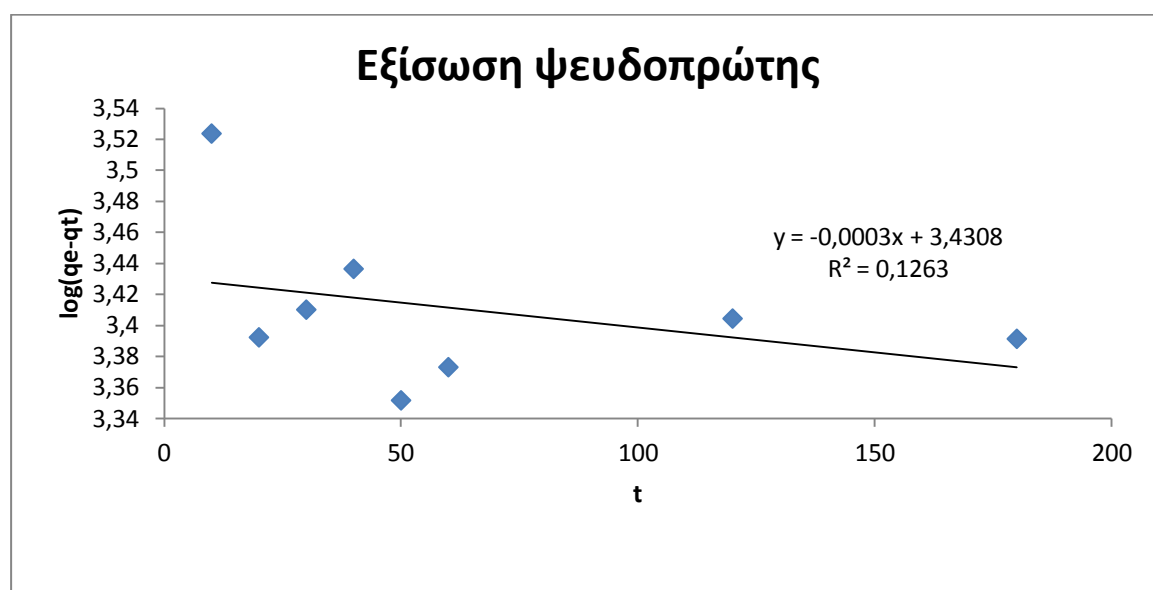
Διάγραμμα 23. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Mn από ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 4N H_2SO_4 σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

Από τα διαγράμματα 20-23 προκύπτουν τα κάτωθι:

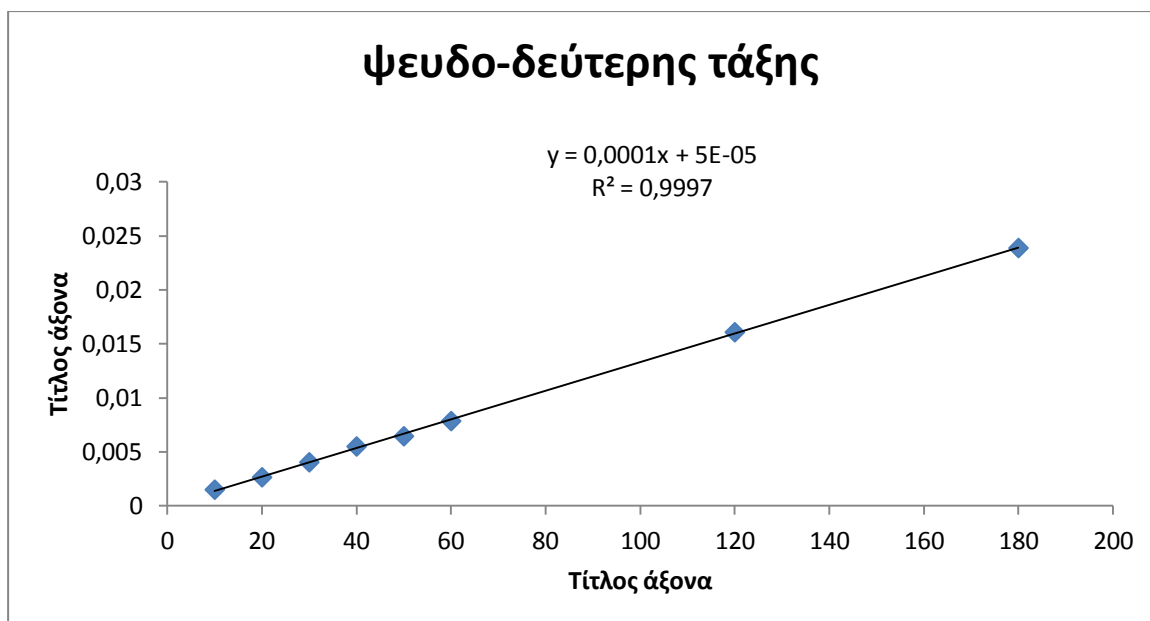
Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης του μαγγανίου από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 4N H_2SO_4 με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης, ψευδο-δεύτερης, elovich και μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης. Την καλύτερη προσαρμοστικότητα παρουσιάζει το μοντέλο ψευδο-δεύτερης που σημαίνει ότι ο μηχανισμός είναι η χημική δέσμευση.

Κινητική Μαγγανίου

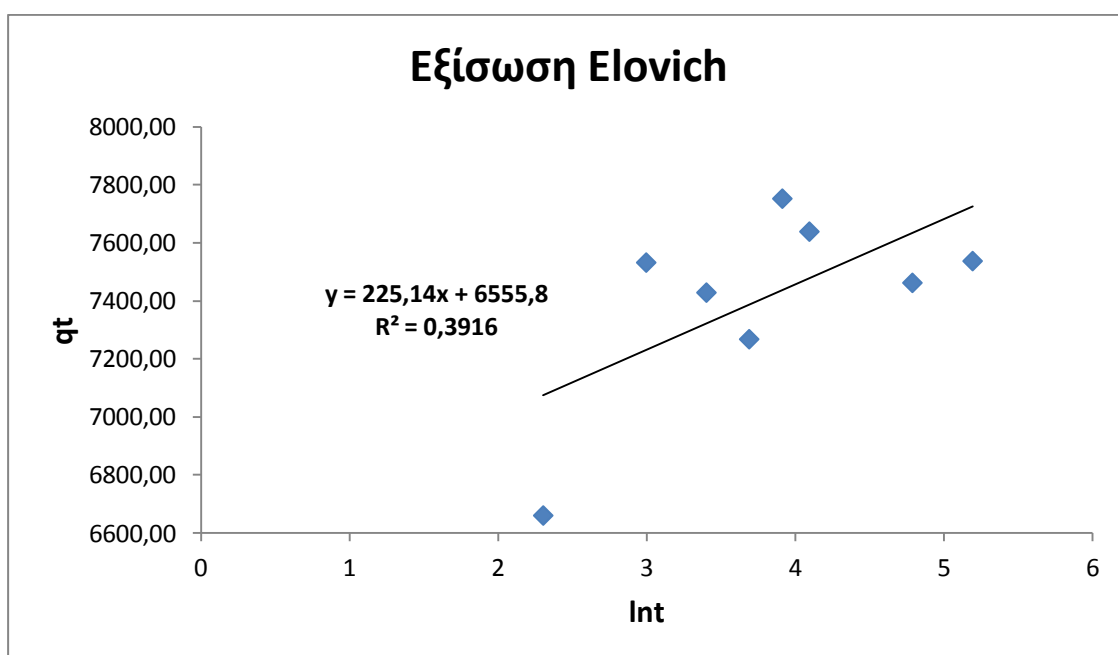
Δενδρολίβανο 4N H_2SO_4



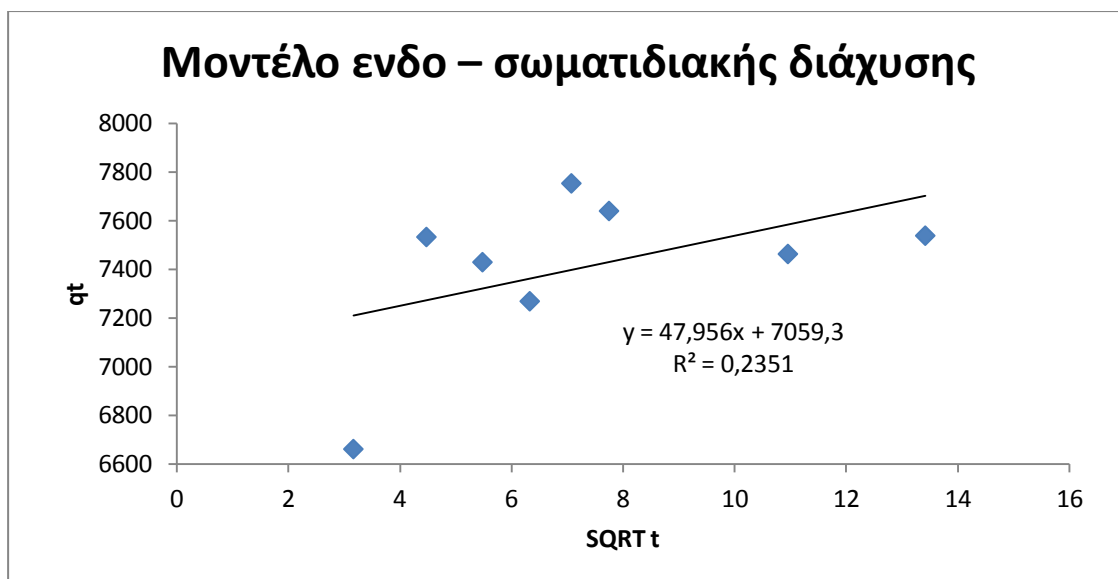
Διάγραμμα 24. Ο λογάριθμός της διαφοράς της προσρόφησης του Mn στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 4N H_2SO_4 σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 25. Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Mn από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δένδρολίβανου με 4N H_2SO_4 σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 26. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Mn από ενεργοποιημένη επιφάνεια του δένδρολίβανου με 4N H_2SO_4 σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



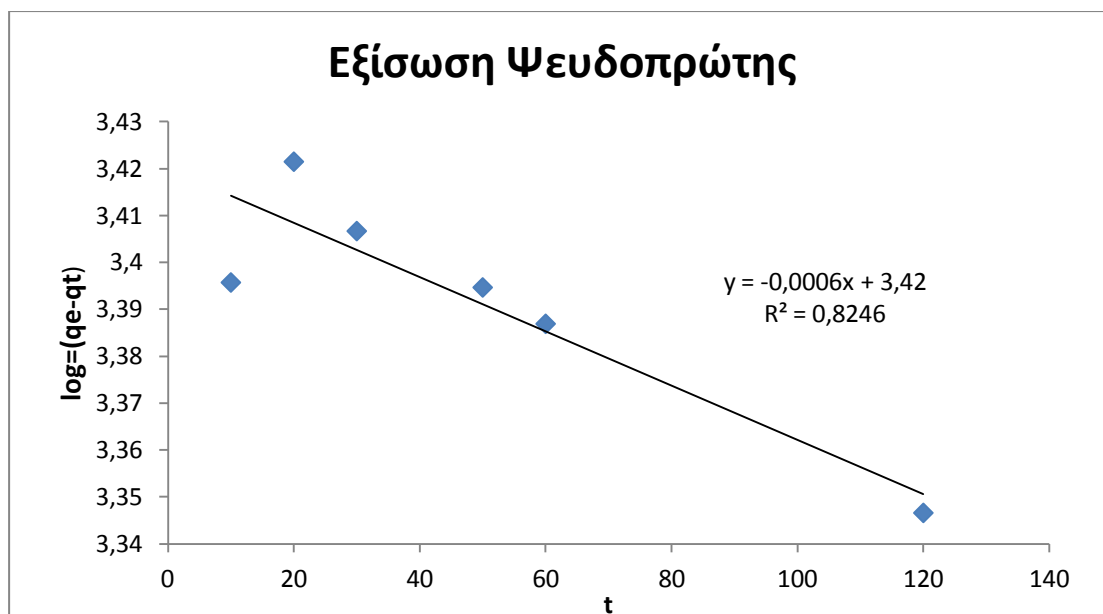
Διάγραμμα 27. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Mn από ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 4N H_2SO_4 σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης

Από τα διαγράμματα 24-27 προκύπτουν τα κάτωθι:

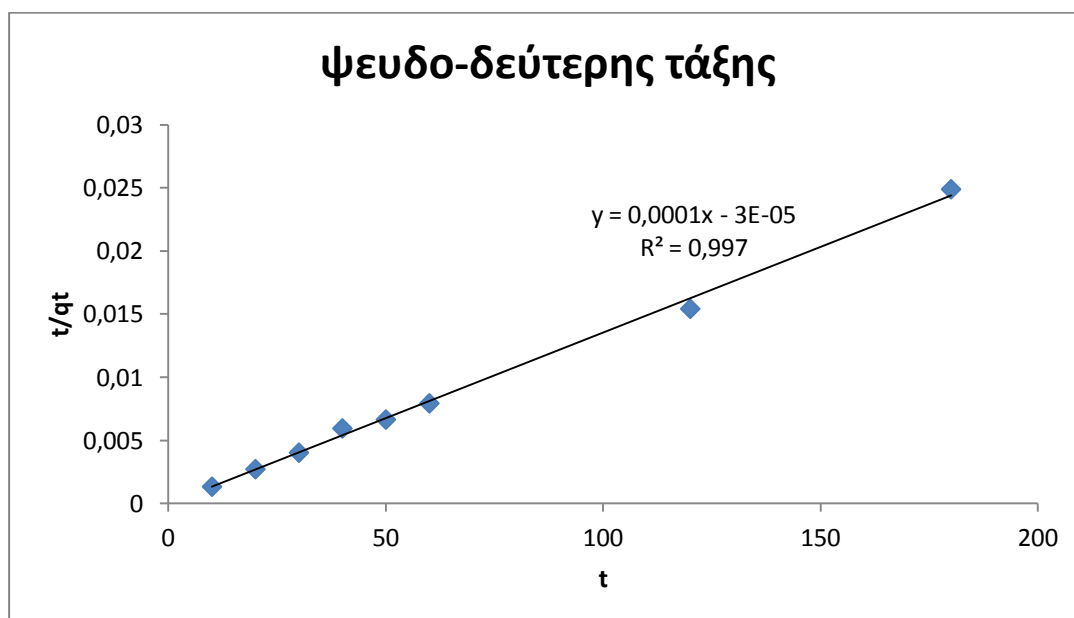
Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης του μαγγανίου από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 4N H_2SO_4 με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης, ψευδο-δεύτερης, elovich και μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης. Την καλύτερη προσαρμοστικότητα παρουσιάζει το μοντέλο ψευδο-δεύτερης που σημαίνει ότι ο μηχανισμός είναι η χημική δέσμευση.

Κινητική Δενδρολίβανου

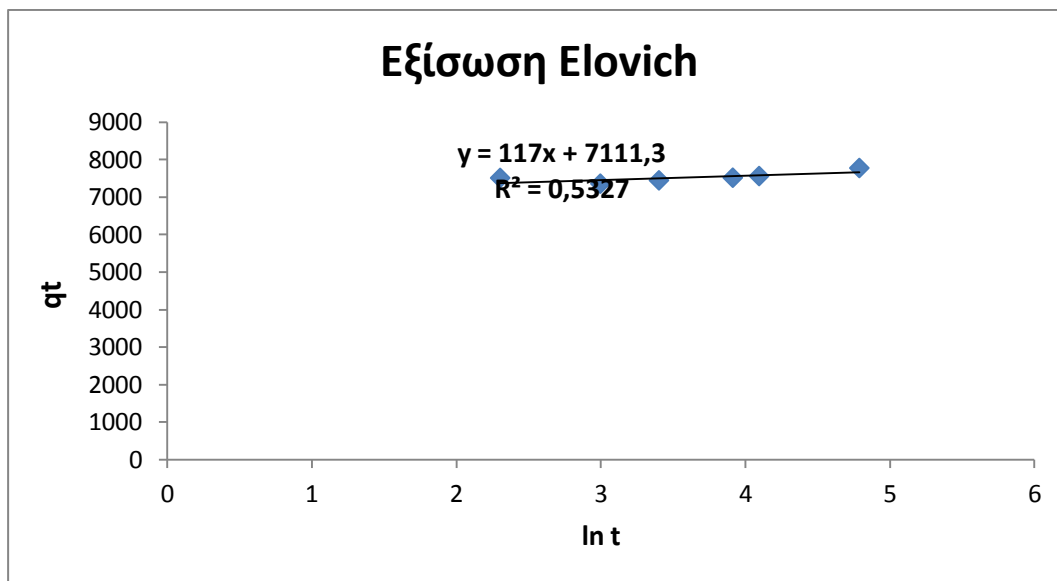
3N HCL Κινητική Δενδρολίβανου 3N HCL



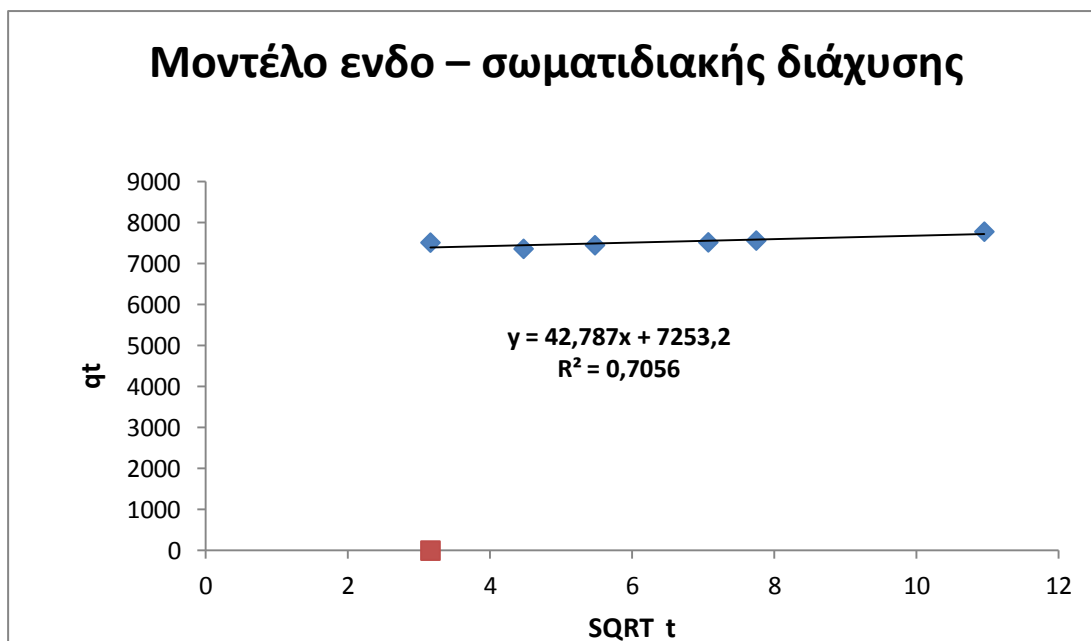
Διάγραμμα 28. Ο λογάριθμός της διαφοράς της προσρόφησης του Mn στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCL σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 29. Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Mn από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCL σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 30. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Mn από ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCL σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



Διάγραμμα 31. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Mn από ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCL σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης

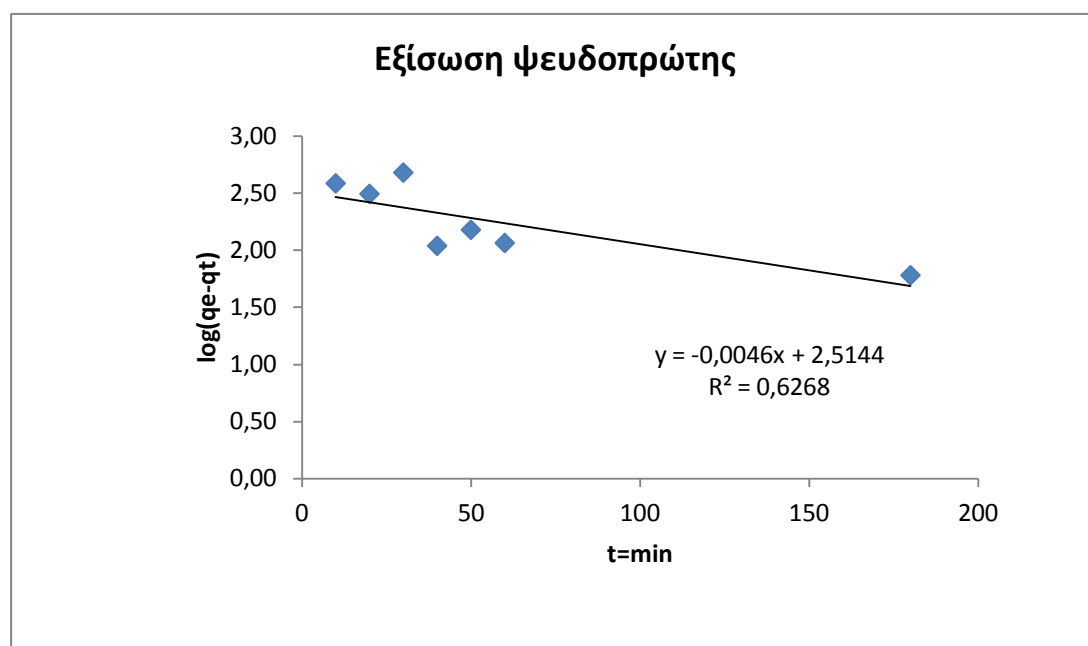
Από τα διαγράμματα 28-31 προκύπτουν τα κάτωθι:

Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης του μαγγανίου από την

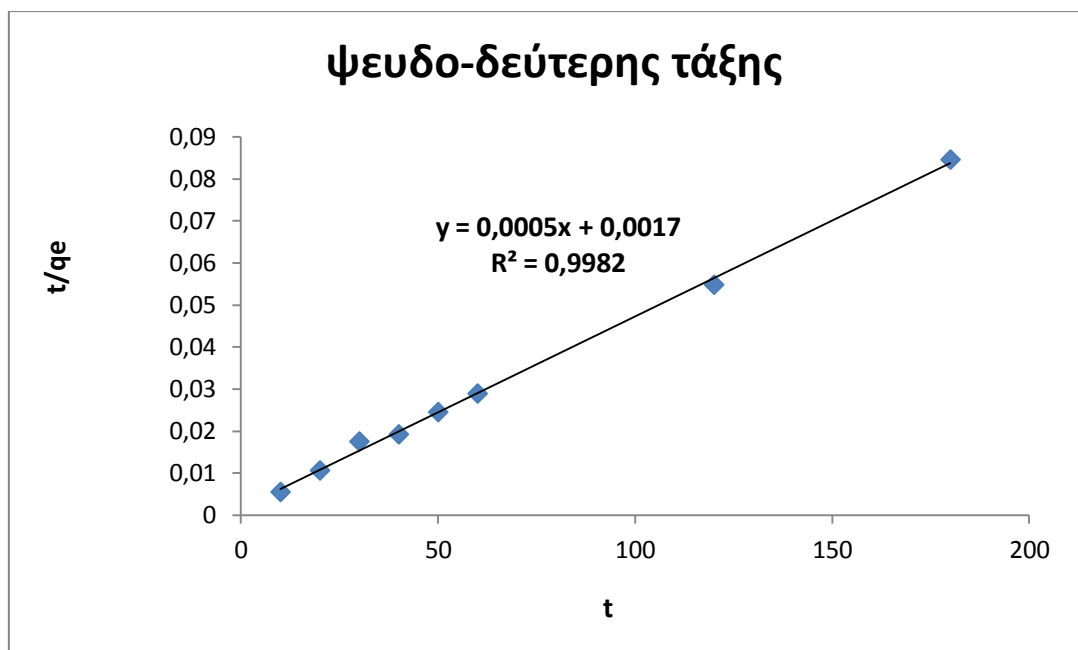
ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCL με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης, ψευδο-δεύτερης, elovich και μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης. Την καλύτερη προσαρμοστικότητα παρουσιάζει το μοντέλο ψευδο-δεύτερης που σημαίνει ότι ο μηχανισμός είναι η χημική δέσμευση.

Κινητική Μαγγανίου

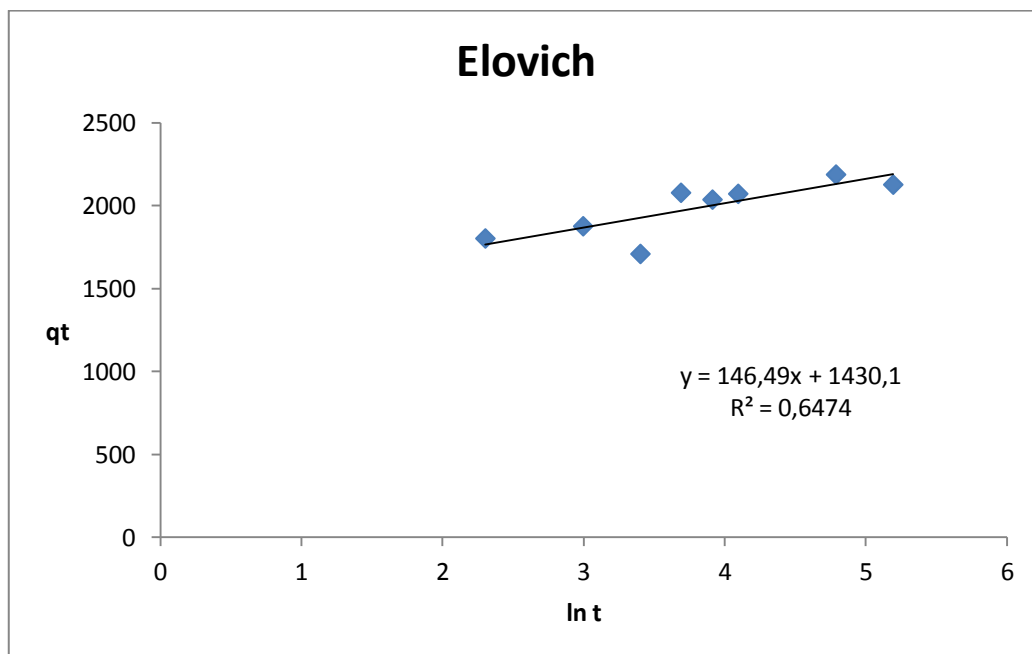
Ακατέργαστο θυμάρι



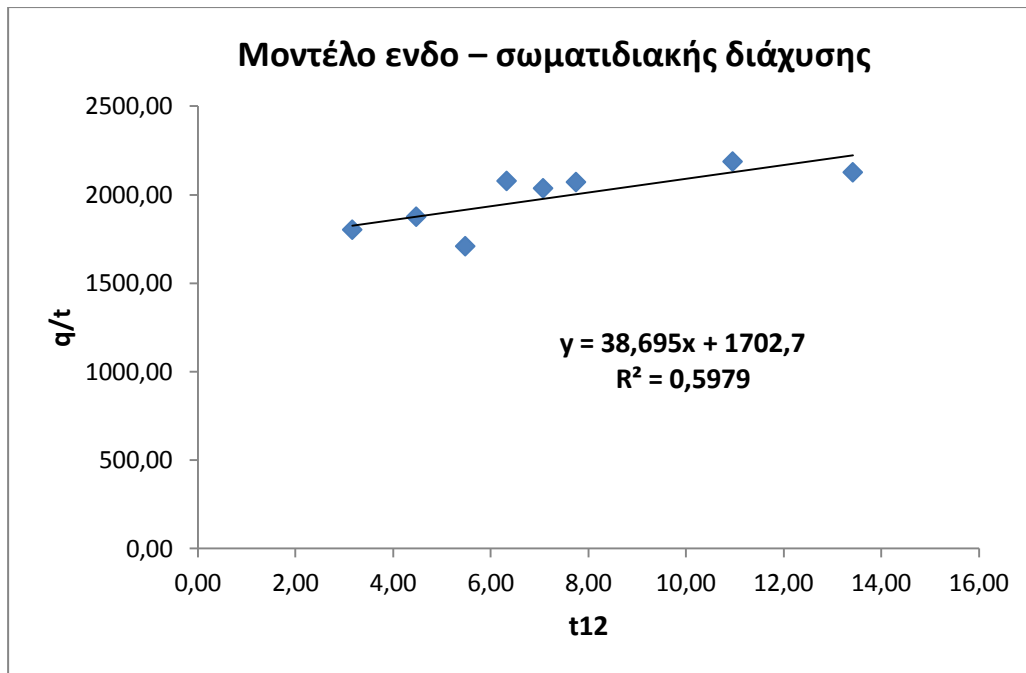
Διάγραμμα 32. Ο λογάριθμός της διαφοράς της προσρόφησης του Mn στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από το ακατέργαστο θυμάρι σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 33. Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Μη από το ακατέργαστο θυμάρι σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 34. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Μη από το ακατέργαστο θυμάρι σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



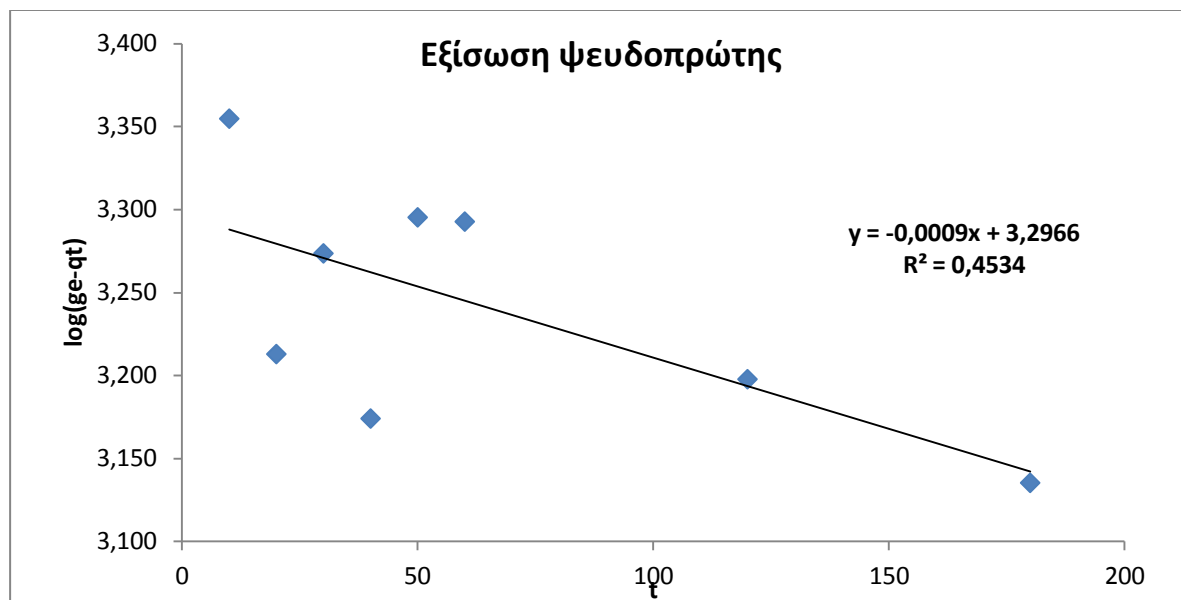
Διάγραμμα 35. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Mn από το ακατέργαστο θυμάρι σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

Από τα διαγράμματα 32-35 προκύπτουν τα κάτωθι:

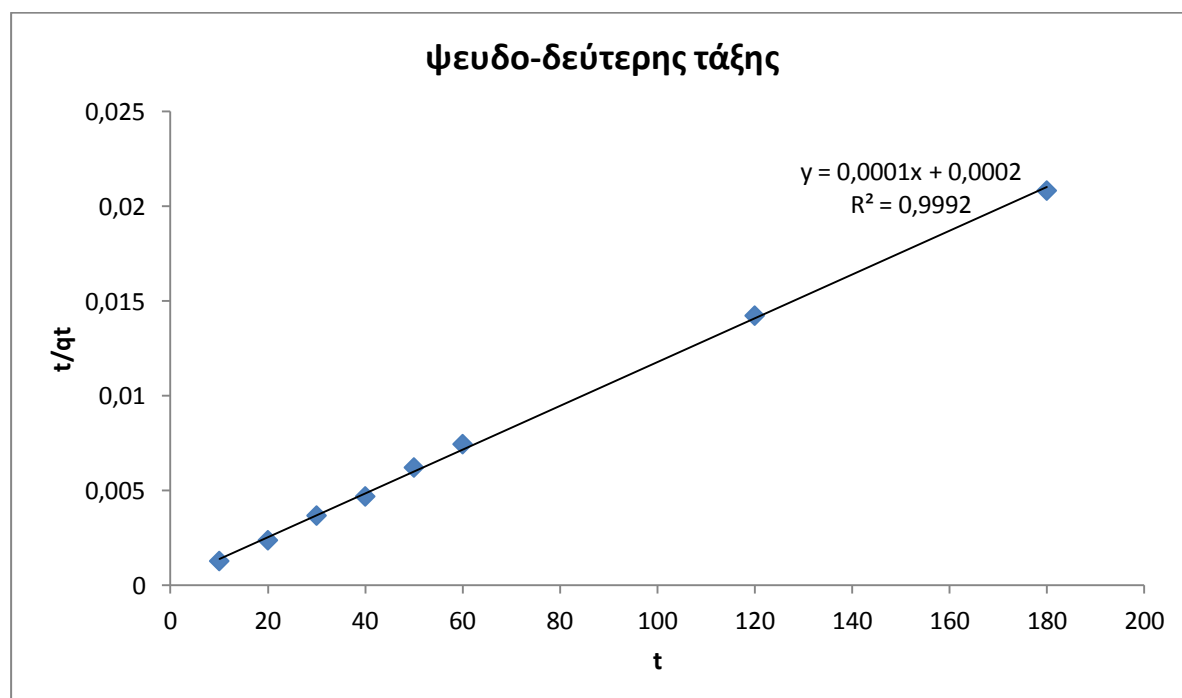
Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης του μαγγανίου από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του ακατέργαστου θυμαριού με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης, ψευδο-δεύτερης, elovich και μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης. Την καλύτερη προσαρμοστικότητα παρουσιάζει το μοντέλο ψευδο-δεύτερης που σημαίνει ότι ο μηχανισμός είναι η χημική δέσμευση.

Κινητική Μαγγανίου

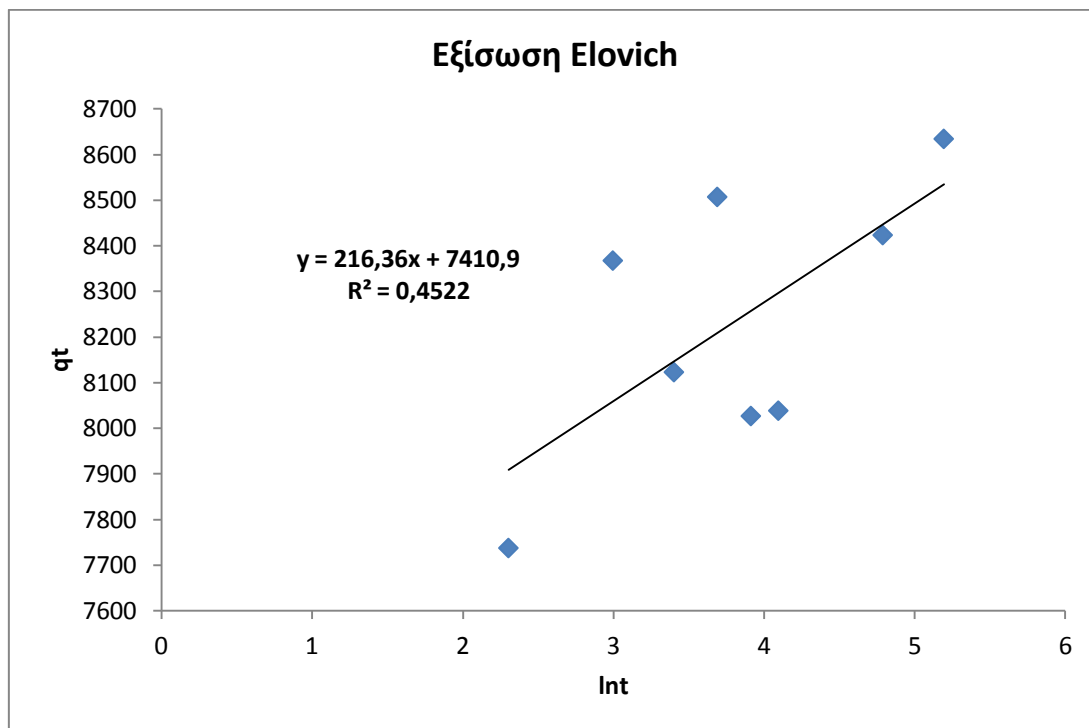
Ακατέργαστο ΔενδROLίβανο



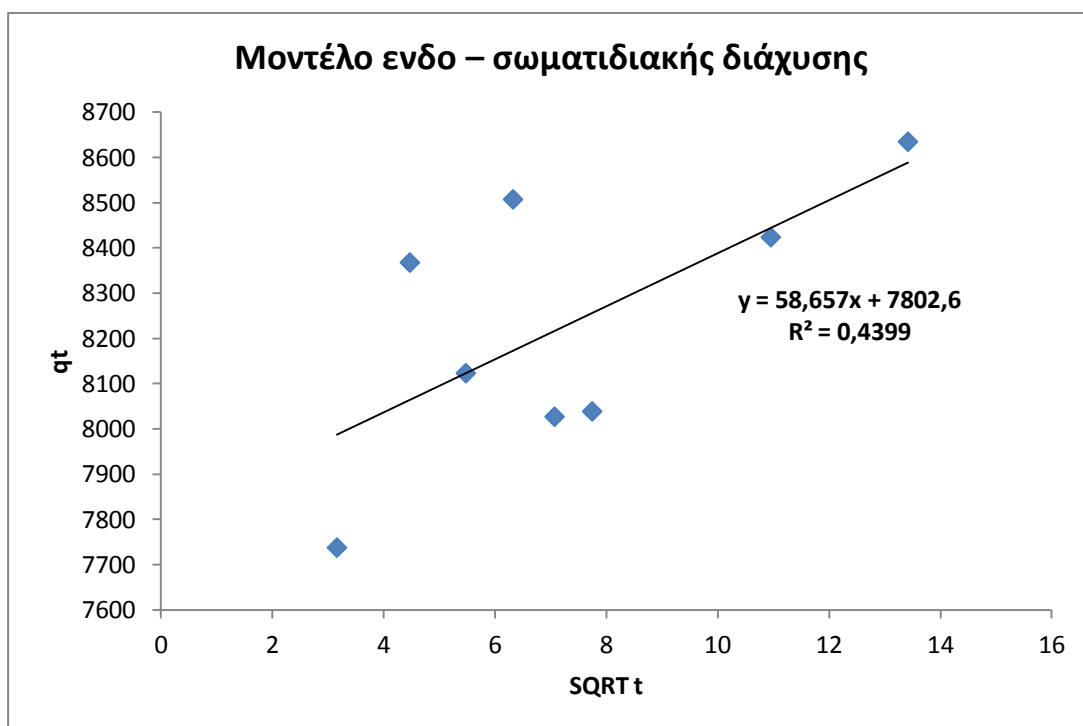
Διάγραμμα 36. Ο λογάριθμός της διαφοράς της προσρόφησης του Mn στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από το ακατέργαστο δενδROLίβανο σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 37. Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας qt Mn από το ακατέργαστο δενδROLίβανο σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 38. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Μη από το ακατέργαστο δενδρολίβανο σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



Διάγραμμα 39. Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Μη από το ακατέργαστο δενδρολίβανο σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

Από τα διαγράμματα 36-39 προκύπτουν τα κάτωθι:

Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης του μαγγανίου από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του ακατέργαστου δενδρολίβανου με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης, ψευδο-δεύτερης, elovich και μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης. Την καλύτερη προσαρμοστικότητα παρουσιάζει το μοντέλο ψευδο-δεύτερης που σημαίνει ότι ο μηχανισμός είναι η χημική δέσμευση.

Πίνακας V . Οι τιμές . του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης(R^2) ,του προσροφημένου μαγγανίου στην ισορροπία ($q_e = \text{mgMn/kg}$ προσροφητικού) και του ποσοστού της σταθεράς ισορροπίας ($k_1 \text{ min}^{-1}$) της ψευδοπρώτης τάξης απορρόφησης του μαγγανίου από θυμάρι και δενδρολίβανο στους 20°C

Εξίσωση ψευδοπρώτης

ΥΛΙΚΑ	R^2	q_e	k_1
ΘΥΜΑΡΙ 3N HCL	0,7196	4503	0,03200
ΘΥΜΑΡΙ 4N H2SO4	0,3212	7578	0,02200
ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ 4N H2SO4	0,1263	7538	0,00070
ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ 3N HCL	0,8246	2630	0,00238
ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ ΑΚΑΤΕΡΓ	0,4534	8635	0,00210
ΘΥΜΑΡΙ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ	0,6268	2188	0,01059

Από τον Πίνακα V, οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) μεταξύ πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Mn από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου και της Ψευδοπρώτης τάξης εξίσωσης ακολουθούν την σειρά δενδρολίβανο 3N HCL>θυμάρι 3N HCL>θυμάρι ακατέργαστο> δενδρολίβανο ακατέργαστο> θυμάρι 4N H2SO4> δενδρολίβανο 4N H2SO4

Από τον Πίνακα V, οι τιμές της προσρόφησης Mn από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου στην ισορροπία (q_e) ακολουθούν την σειρά δενδρολίβανο ακατέργαστο> θυμάρι 4N H2SO4> δενδρολίβανο 4N H2SO4> θυμάρι 3N HCL> δενδρολίβανο 3N HCL >θυμάρι ακατέργαστο.

Από τον Πίνακα V, οι τιμές του ποσοστού της σταθεράς ισορροπίας της ψευδο – πρώτης τάξης απορρόφησης k_1 (min^{-1}). ακολουθούν την σειρά θυμάρι 3N HCL> θυμάρι 4N H2SO4>θυμάρι ακατέργαστο > δενδρολίβανο 3N HCL> δενδρολίβανο ακατέργαστο> δενδρολίβανο 4N H2SO4>

Πίνακας VI . Οι τιμές . του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης(R^2) ,του προσροφημένου μαγγανίου στην ισορροπία ($q_e=mgMn/kg$ προσροφητικού) και του ποσοστού της σταθεράς ισορροπίας ($k_2 \text{ min}^{-1}$) της ψευδοδεύτερης τάξης απορρόφησης του μαγγανίου από θυμάρι και δενδρολίβανο στους 20°C

ψευδο-δεύτερης τάξης

ΥΛΙΚΑ	R^2	q_e	k_2
ΘΥΜΑΡΙ 3N HCL	0,9967	5000	0,00005
ΘΥΜΑΡΙ 4N H2SO4	0,9999	10000	0,00009
ΔΕΝΛΥΒΑΝΟ 4N H2SO4	0,9997	10000	0,00020
ΔΕΝΛΥΒΑΝΟ 3N HCL	0,9997	10000	0,00033
ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ ΑΚΑΤΕΡΓ	0,9992	10000	0,00050
ΘΥΜΑΡΙ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ	0,9982	10000	0,00014

Από τον Πίνακα VI, οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) μεταξύ πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Mn από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου και της Ψευδο-δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο ακολουθούν την σειρά θυμάρι 4N H2SO4> δενδρολίβανο 4N H2SO4 >δενδρολίβανο 3N HCL> δενδρολίβανο ακατέργαστο> θυμάρι ακατέργαστο> θυμάρι 3N HCL >

Από τον Πίνακα VI, οι τιμές της προσρόφησης Mn από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου στην ισορροπία (q_e) της Ψευδο-Δεύτερης Τάξης κινητικό μοντέλο ακολουθούν την σειρά δενδρολίβανο ακατέργαστο =θυμάρι 4N H2SO4= δενδρολίβανο 4N H2SO4 =δενδρολίβανο 3N HCL =θυμάρι ακατέργαστο > θυμάρι 3N HCL

Από τον Πίνακα VI, οι τιμές του ποσοστού της σταθεράς ισορροπίας k_2 ($gg^{-1} \text{ min}^{-1}$) της Ψευδο-Δεύτερης Τάξης κινητικό μοντέλο ακολουθούν την σειρά δενδρολίβανο ακατέργαστο > δενδρολίβανο 3N HC> δενδρολίβανο 4N H2SO4> θυμάρι ακατέργαστο θυμάρι 4N H2SO4> θυμάρι 3N HCL.

Πίνακας VII . Οι τιμές . του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης(R^2) ,του ρυθμού απορρόφησης ($\alpha=g \text{ g}^{-1}\text{min}^{-1}$) και της παραμέτρου β (gg^{-1}) της Εξίσωσης απορρόφησης Elovich του μαγγανίου από θυμάρι και δενδρολίβανο στους 20°C

ΥΛΙΚΑ	R^2	Εξίσωση Elovich	
		$\ln \alpha$	β
ΘΥΜΑΡΙ 3N HCL	0,71	20,16	0,00453
ΘΥΜΑΡΙ 4N H2SO4	0,65	8,15	0,00073
ΔΕΝΛΥΒΑΝΟ 4N H2SO4	0,39	34,52	0,00444
ΔΕΝΛΥΒΑΝΟ 3N HCL	0,53	65,54	0,00854
ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ ΑΚΑΤΕΡΓ	0,45	39,63	0,00462
ΘΥΜΑΡΙ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ	0,65	14,75	0,00683

Από τον Πίνακα VII, οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) μεταξύ πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Mn από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου και της Εξίσωσης Elovich ακολουθούν την σειρά θυμαρι 3N HCL > θυμαρι ακατέργαστο= θυμαρι 4N H2SO4 > δενδρολίβανο 3N HCL > δενδρολίβανο ακατέργαστο > δενδρολίβανο 4N H2SO4

Από τον Πίνακα VII, οι τιμές της α ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) που είναι ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης Mn από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου της Εξίσωσης Elovich ακολουθούν την σειρά δενδρολίβανο 3N HCL > δενδρολίβανο ακατέργαστο > δενδρολίβανο 4N H2SO4 > θυμαρι 3N HCL > θυμαρι ακατέργαστο > θυμαρι 4N H2SO4.

Από τον Πίνακα VII, οι τιμές της παραμέτρου β (gg^{-1}) που έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορρόφηση της Εξίσωσης Elovich ακολουθούν την σειρά δενδρολίβανο 3N HCL > θυμαρι ακατέργαστο > δενδρολίβανο ακατέργαστο > θυμαρι 3N HCL > δενδρολίβανο 4N H2SO4 > στο θυμαρι 4N H2SO4.

Πίνακας VIII . Οι τιμές . του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης(R^2) , του σημείου τομής C και του ποσοστού της σταθεράς της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης k_{id} ($\text{mg/gmin}^{0.5}$) της απορρόφησης της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης του μαγγανίου από θυμαρι και δενδρολίβανο στους 20 °C

Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης

ΥΛΙΚΑ	R2	k_{id}	C
ΘΥΜΑΡΙ 3N HCL	0,66	58,70	3667,00
ΘΥΜΑΡΙ 4N H2SO4	0,48	323,93	4073,90
ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ 4N H2SO4	0,24	47,96	7059,30
ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ 3N HCL	0,71	42,79	7253,20
ΔΕΝΔΡΟΛΙΒΑΝΟ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ	0,44	58,66	7802,60
ΘΥΜΑΡΙ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ	0,60	58,65	1702,70

Από τον Πίνακα VIII, οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) μεταξύ πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Mn από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου και του **Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης** ακολουθούν την σειρά θυμαρι 3N HCL > δενδρολίβανο 3N HCL > θυμαρι ακατέργαστο > θυμαρι 4N H2SO4 > δενδρολίβανο ακατέργαστο > δενδρολίβανο 4N H2SO4

Από τον Πίνακα VIII, οι τιμές της k_{ad} ($\text{mg/gmin}^{0.5}$) που είναι το ποσοστό της σταθεράς της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης του Mn από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου του **Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης** ακολουθούν την σειρά θυμαρι 4N H₂SO₄> θυμαρι 3N HCL> δενδρολίβανο ακατέργαστο> θυμάρι ακατέργαστο > δενδρολίβανο 4N H₂SO>δενδρολίβανο 3N HCL.

Από τον Πίνακα VIII, οι τιμές της παραμέτρου C (gg^{-1}) του **Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης** ακολουθούν την σειρά δενδρολίβανο ακατέργαστο >δενδρολίβανο 3N HCL>δενδρολίβανο 4N H₂SO> στο θυμαρι 4N H₂SO₄> θυμαρι 3N HCL. >θυμάρι ακατέργαστο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την μελέτη της προσρόφησης του Mn από την επιφάνεια του ακατέργαστου και ενεργοποιημένου θυμαριού και ακατέργαστου και ενεργοποιημένου δενδρολίβανου προκύπτει ότι η προσρόφηση του Mn είναι πολυστρωματική αποτελούμενη από μονομοριακές στοιβάδες.

Η μέγιστη προσρόφηση του Mn από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού (3N HCL, 4N H₂SO₄), δενδρολίβανου (3N HCL, 4N H₂SO₄) και ακατέργαστου θυμαριού είναι ίδια και ίση με 5000mgMn/kg υλικού, ενώ από την επιφάνεια του ακατέργαστου δενδρολίβανου διαφέρει και είναι 11111 mgMn/kg υλικού

Επομένως για την απορρύπανση των υδάτων από το Mn προτείνεται η χρήση του ακατέργαστου δενδρολίβανου λόγω της υψηλότερας προσροφητικής ικανότητας και του χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με τα άλλα υλικά που μελετήθηκαν.

Η καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της μελέτης της κινητικής προσρόφησης μαγγανίου από την ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου στο Ψευδο-Δευτερής τάξης κινητικό μοντέλο αποδεικνύει ότι ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης είναι η χημική δέσμευση.

Από την μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι πολυστρωματική αποτελούμενη από μονομοριακές στοιβάδες

Η μέγιστη προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού (3N HCL, 4N H₂SO₄) και δενδρολίβανου (3N HCL) είναι ίδια και ίση με 10000 mgCr/kg υλικού), ενώ από την επιφάνεια του δενδρολίβανου (4N H₂SO₄) είναι η μισή (5000 mgCr/kg υλικού)

Από την μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του μη ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι το εξασθενές χρώμιο δεν προσροφάται καθόλου.

Επομένως για την απορρύπανση των υδάτων από το εξασθενές χρώμιο προτείνεται η χρήση του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου με 3N HCL λόγω χαμηλότερου κόστους από αυτού του 4N H₂SO₄.

Από τα αποτελέσματα του πειράματος και γνωρίζοντας στο μέλλον το μέγεθος της ρύπανσης εδαφών ή υδάτων από μαγγάνιο και εξασθενές χρώμιο μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα και το καταλληλότερο από τα ανωτέρω βελτιωτικά για την συγκεκριμένη αποκατάσταση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αγγλική

Abdelaziz M., Pokluda R., Abdelwahab M.(2007). "Influence of compost, microorganisms and NPK fertilizer upon growth, chemical composition and essential oil production of *Rosmarinus officinalis* L., Not. Bot Hort. Agrobot. Cluj,35 Issue" I Egypt 86-90.

Adriano, D. C. (2001). "Trace Elements in Terrestrial Environments: Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd edition. Springer-Verlag. New York".

Alloway, B. J. (1995). "Soil processes and the behavior of heavy metals. In *Heavy Metals in Soils*. 2nd edition. B. J. Alloway. Eds. Blackie Academic and Professional. London. England, pp. 11-38".

Aravindhana R., Raghava R., UnniNair B. (2009) "Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass," *Journal of Hazardous Materials* 162 (2–3) 688–694

Argun Mehmet Emin, Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Kanatas (2007), "Heavy Metal Adsorption by Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics", *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, p. 77-85

Barceloux, Donald G.; Barceloux, Donald (1999). "Chromium". *Clinical Toxicology*. **37** (2): 173–194.

Barceloux, Donald (1999). "Manganese". *Clinical Toxicology*. **37** (2): 293.

Begum A., Sandhya S., Syed Shaff ath A., Vinod K.R., Swapna R. & Banji D.,(2013). “An in-depth review on the medicinal fl ora *Rosmarinus officinalis* (Lamiaceae).” Acta Sci. Pol., Technol. Aliment. 12(1), 61 - 73.

Bouchard, Maryse F.; Sébastien Sauvé; Benoit Barbeau; Melissa Legrand; Marie-Ève Brodeur; Thérèse Bouffard; Elyse Limoges; David C. Bellinger & Donna Mergler (20 September 2010). ["Intellectual Impairment in School-Age Children"](#) (PDF). Environmental Health Perspectives. **119** (1): 138–143

Calne DB, Chu NS, Huang CC, Lu CS, Olanow W (1994). “Manganism and idiopathic parkinsonism: similarities and differences. Neurology”.;44(9):1583–1586.

Couper J. (1837) “On the effects of black oxide of manganese when inhaled into the lungs.” Br. Ann. Med. Pharm. Vital Stat. Gen. Sci.;1:41–42.

Guo Z., G. Zhang, J. Fang and X. Dou. (2005).” Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. Journal of Cleaner Production”, In Press

De Kimple, C. R. and J. F. Morel. (2000). “Urban soil management: a growing concern.” Soil Sci. 165: 31-40.

Elsner, Robert J. F.; Spangler, John G. (2005). "Neurotoxicity of inhaled manganese: Public health danger in the shower?". Medical Hypotheses. **65** (3): 607–616

Finley, John Weldon; Davis, Cindy D. (1999). "Manganese deficiency and toxicity: Are high or low dietary amounts of manganese cause for concern?". BioFactors. **10** (1): 15–24.

Gottipati Ramakrishna and Mishra Susmita, (2012), “Application of response surface methodology for optimization of Cr(III) and Cr(VI) adsorption on commercial activated carbons”, Research Journal of Chemical Sciences, 2(2), 40-48.

Hameed B.H., Rahman A.A., (2008) “Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material”, Journal of Hazardous Materials 160: 576–581.

IARC 05/11/1999) (1990). 49ο: “Χρώμιο, νικέλιο, και συγκόλλησης “ . Λυών: Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο.

Ioannou, Z., Simitzis, J. (2009) “Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons”. J. Hazard. Mater. 171, 954–964.

Iregren A. (1999) “Manganese neurotoxicity in industrial exposures: proof of effects, critical exposure level, and sensitive tests.” NeuroToxicology.;20(2–3):315–323

Zheng W, Kim H, Zhao Q (2000). ”Comparative toxicokinetics of manganese chloride and methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in Sprague–Dawley rats. Toxicol”. Sci.;54(2):295–301.

Hudnell HK.(1999) “Effects from environmental Mn exposures: a review of the evidence from non-occupational exposure studies”. NeuroToxicology.;20(2–3):379–397.

Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. (1992). “Trace Elements in Soils and Plants 2nd edition”, CRC Press, Boca Ration.

Kwon J.S., Yun S.T., Lee J.H., Kim S.O., Jo H.Y.,(2010),” Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibrium of sorption”, J. of Hazard Mater, 174, 307–313

Lagergren S. (1898)“Zur theorie der sogenannten adsorption gelfster stoffe,“ Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24, 1–39.

Lauwerys, Robert (1985). "Fertility of male workers exposed to mercury vapor or to manganese dust: A questionnaire study". American Journal of Industrial Medicine. **7** (2): 171–176.

Lee J- W. (2000) “Manganese Intoxication.” Arch. Neurol.;57(4):597–599.

Li G, Zhang L, Lu L, Wu P, Zheng W.(2004) “Occupational exposure to welding fume among welders: alterations of manganese, iron, zinc, copper, and lead in body fluids and the oxidative stress status.” J. Occup. Environ. Med. 2004; 46(3): 241-248

Lucchini R, Selis L, Folli D, Apostoli P, Mutti A, Vanoni O, Iregren A, Alessio L. (1995) “Neurobehavioral effects of manganese in workers from a ferroalloy plant after temporary cessation of exposure.” Scand. J. Environ. Health.;21(2):143–149.

Lucchini R, Apostoli P, Perrone C, Placidi D, Albini E, Migliorati P, Mergler D, Sassine MP, Palmi S, Alessio L. (1999) “Long-term exposure to ‘low levels’ of manganese oxides and neurofunctional changes in ferroalloy workers. NeuroToxicology.”;20(2–3):287–297

McKay G., Otterburn M.S., Sweeney A.G. (1980). “The removal of colour from effluent using various adsorbents”—III Silica: rate processes, Water Research, 14, 15–20.

Madrid, L., E. Diaz-Barrrientos and F. Madrid. (2002). "Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. Chemosphere" 49: 1301-1308.

Mahal S.S, Sidhu).). A.S., (2006). "Effect of Different Irrigation Schedules and Nitrogen Levels on Growth, Yield Attributes and Seed Yield of Hybrid Canola" (Brassica napus L.). Environmental Ecology. 24S 4: 1108-1111

Manta, D. S., M. Angelone, A. Bellanca, R. Neri and M. Sprovieri. (2002). "Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily)", Italy. Sci. Total Environ. 300: 229-243.

Mena I, Marin O, Fuenzalida S, Cotzias GC. (1967) "Chronic manganese poisoning: clinical picture and manganese turnover." Neurology.;17(2):128–136

Metcalf & Eddy, R. b. G. T.,(2003), "Wastewater Engineering, Treatment and Reuse", Tata McGraw

Metcalf & Eddy, (2003) "Wastewater Engineering, Treatment and Residue", McGraw- Hill, 4th edition, p. 1138-1162

Mergler D. (1999) "Neurotoxic effects of low level exposure to manganese in human populations." Environ. Res.;80(2 Pt 1):99–10

Nicola's E, Ferrandez T., Rubio J.S., Alarco 'n J.J., Sa'nchez-Blanco,M. (2008). "Annual Water Status Development, and Flowering Patterns for Rosmarinus officinalis Plants under Different Irrigation Conditions." HORTSCIENCE 43(5), 1580-1585

Olanow CW, Good PF, Shinotoh H, Hewitt KA, Vingerhoets F, Snow BJ, Beal MF, Calne DB, Perl DP. (1996) "Manganese intoxication in the rhesus monkey: a clinical, imaging, pathologic, and biochemical study." *Neurology*. 46(2):492–498

Ponnamperuma, F. N., T.A. Loy, and E.M. Tianco, (1969). "Redox equilibria in flooded soils: II. The manganese oxide systems." *Soils Science*. 108: 48-57

Putanna, K., Rao, Prakasa, E. V. S., Singh, Rakshapal and Ramesh, S. (2010). "Influence of Nitrogen and Potassium Fertilization on Yield and Quality of Rosemary in Relation to Harvest Number. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*," 41(2), 190-198

Roels H, Lauwerys R, Buchet JP, Genet P, Sarhan MJ, Hanotiau I, de Fays M, Bernard A, Stanescu D. (1987) "Epidemiological survey among workers exposed to manganese: effects on lung, central nervous system, and some biological indices." *Am. J. Ind. Med.*;11(3):307–327

Roels HA, Ghyselen P, Buchet JP, Ceulemans E, Lauwerys RR. (1992) "Assessment of the permissible exposure level to manganese in workers exposed to manganese dioxide dust". *Br. J. Ind. Med.*;49(1):25–34.

Singh K.K and Goswami T.K (2000). "Thermal properties of cumin seed, *Journal Of Food Engineering*," 45(4), 181-187.

Song, Z., C. J. Williams and R. G. J. Edyvean. (2000). "Sedimentation of tannery wastewater." *Wat. Res.*, 34 (7), 2171-2176

Spark, K. M., Johnson B.B., Wells J.D., (1995). "Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides."

Veith, J. A., Sposito G., (1977) "On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena", American Journal of Soil Science Society, 41: 497-502,.

Walter U, Niehaus L, Probst T, Benecke R, Meyer BU, Dressler D. (2003) "Brain parenchyma sonography discriminates Parkinson's disease and atypical parkinsonian syndromes." *Neurology*.;60(1):74–77.

Wedler FC, Denman RB. (1984) "Glutamine synthetase: the major Mn(II) enzyme in mammalian brain." *Curr. Top. Cell Regul.* 24:153–169.

Yamada M, Ohno S Okayasu I, Okeda R, Hatakeyama S, Watanabe H, Ushio K, Tsukagoshi H. (1986) "Chronic manganese poisoning: a neuropathological study with determination of manganese distribution in the brain." *Acta Neuropathol.*;70(3–4):273–278.

Yadanaparthi S.K.R., Graybill D. and Wandruszka R.,(2009), "Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters, J." of Hazard Mater., 171, 1-15.

Zeldowitsch J., (1934) "Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO and MnO₂, " *Acta Physicochimica URSS* 1, 364–449.

Zheng W, Kim H, Zhao Q. (2000) "Comparative toxicokinetics of manganese chloride and methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in Sprague"–Dawley rats. *Toxicol. Sci.*;54(2):295–301.

Ελληνική

Βικιλεξικό (2017)

el.wikipedia.org/wiki/%CE%98%CF%85%CE%BC%CE%AC%CF%81%CE%B9

ΓΕΩΤΕΕ (2016) <http://www.geotee-anmak.gr/img/ekdiloseis.biblio-aromatika.pdf>

Πρόσβαση 14/10/2016.

Δόρδας Χ. (2012). «Αρωματικά και Φαρμακευτικό φυτά,» Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία Θεσσαλονίκη, 358

Θεοδώρα Α. (2010) , «Μελέτη της προσρόφησης του Μαγγανίου από εδαφικά υλικά,» Βόλος

Ιωάννου Α. (2001). «Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας». Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα χημείας.

Κατσιώτης Σ.Θ., Χατζοπούλου Π.Σ.. (2015) «Αρωματικά και φαρμακευτικά φυτά και αιθέρια έλαια» εκδόσεις αδελφών Κυριακίδη α.ε., Θεσσαλονίκη, 978.

Μαρτίνος Κ. (2017) «Επίδραση άρδευσης και αζωτούχου λίπανσης στην αύξηση και παραγωγικότητα του δενδρολίβανου (*Rosmarinus officinalis*) σε ξηρή δρόγης». Μεταπτυχιακή Διατριβή Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Μαλούπα Ε., Γρηγοριάδου Κ., Λαζάρη Δ., Κρίγκας Ν. (2013). «Καλλιέργεια μεταποίηση και διασφάλιση ποιότητας των ελληνικών αρωματικών φαρμακευτικών φυτών», Εκδόσεις Γ.Κ Λούπελης Καβάλα 88.

Μοναστηριακά,

Αγιορείτικα

Προϊόντα.

https://www.monastiriaka.gr/product_info.php?products_id=422

Μήτσιος, Ι.Κ., 2004 «Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους.» Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel Αθήνα.

Ρηγάτος Α. Γ. 2001 «Τα αρωματικά φυτά στον πολιτισμό των Ελλήνων»

Παπαδοπούλου Δ.(2012). «Εποχιακή διακύμανση αιθέριων ελαίων δενδρολίβανου (*Rosmarinus officinalis*).» Πτυχιακή διατριβή, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης

Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (2016) Πηγή
<http://www.minagric.gr/index.php/el/for-farmer-2/crop-production/510-anthi-kallopistika/1927-dendrolivano>

Τσιαλτζούδη Βασιλεία, 2012, «Μελέτη της προσρόφησης ιόντων τρισθενούς χρωμίου από υλικά φιλικά προς το περιβάλλον», Βόλος.